This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

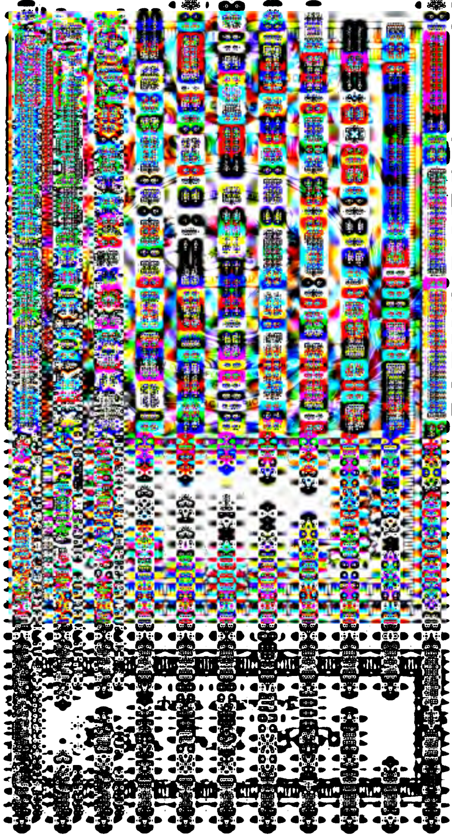
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



Wm H Hobbs

QD
251
.R54
1885

CHEMIE

DER

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ODER

ORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. V. V. RICHTER,

A. O. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT BRESLAU.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

VIERTE NEU BEARBEITETE AUFLAGE.

BONN

VERLAG VON MAX COHEN & SOHN (FR. COHEN)

1885.

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behalten sich Verfasser und Verleger vor.

Gift
Prof. W. H. [illegible]
1-23-40

Vorwort
zur vierten Auflage.

Wiederum hat in einem kurzen Zeitraum, seit Erscheinen der letzten Auflage dieses Buches, die Chemie der Kohlenstoffverbindungen einen so mächtigen thatsächlichen und theoretischen Zuwachs erfahren, dass eine Umgestaltung und Neubearbeitung ganzer Abschnitte und Kapitel der vorliegenden vierten Auflage nothwendig wurde. Durch die Entdeckung einer Reihe von neuen Körperklassen und Gruppen, durch die Auffindung zahlreicher interessanter allgemeiner Reactionen hat das in seinen Grundlagen fest gefügte Gebäude der organischen Chemie einen weiteren harmonischen Ausbau erfahren, sind die einzelnen Abtheilungen immer mehr zu einem einheitlichen Gefüge verschmolzen worden. Ueberaus zahlreiche theoretisch und practisch wichtige Verbindungen sind theils neu dargestellt, theils durch bemerkenswerthe Synthesen in ihrem Aufbau erschlossen worden.

Es war mein Bestreben, wie früher so auch diesmal, das in der chemischen Litteratur sehr zerstreut und zerstückelt niedergelegte Material, namentlich in seinen theoretischen Beziehungen, zu einem einheitlichen Gesammtbilde zusammenzufassen und einen vollen Einblick und eingehende Kenntnissnahme zu ermöglichen oder zugänglicher zu machen. In besonderer Vollständigkeit sind namentlich die neuesten interessanten Resultate der chemischen Forschung aufgeführt worden. Bei der Abfassung der Indol- und Indigogruppe

habe ich mich der werthvollen Beihilfe des Herrn Professor A. Baeyer zu erfreuen gehabt. Bei der Beschränktheit des mir zugemessenen Raumes war jedoch vielfach nur eine sehr gedrängte Skizzirung möglich, welche in der Aufnahme aller wesentlichen Citate die nothwendige Ergänzung findet. In dieser Beziehung dürfte das Buch sich als ein kurzes Handbuch der neuesten Ergebnisse nützlich erweisen.

Den Bedürfnissen der practischen Arbeiten im Laboratorium wurde auch ferner durch die ausführlichere Behandlung der allgemeinen Gruppeneigenschaften und Reactionen und die Anführung der wesentlichen Citate möglichst Rechnung getragen. Andererseits dürfte in dem gross gedruckten Text nach wie vor dem Studirenden ein kurzes und übersichtliches Lehrbuch geboten sein, welches ihm zugleich eine eingehendere Kenntnissnahme ermöglicht.

Herr Dr. Bodländer in Bonn hat die Freundlichkeit gehabt, die letzte Correctur der Druckbogen zu besorgen.

Möge das Buch dazu betragen, dem schönen Gebilde der organischen Chemie weitere Freunde und Anhänger zu gewinnen.

Breslau, December 1884.

V. v. Richter.

Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung.

Specieller Theil.

I. Klasse. Fettkörper oder Methanderivate.

Einwerthige Verbindungen.

Cyanverbindungen 282.

Zweiwerthige Verbindungen 317.

Dreiwerthige Verbindungen 476.

Vierwerthige Verbindungen.

Fünfwerthige Verbindungen.

Sechswerthige Verbindungen.

Trimethylenderivate.

Tetramethylenderivate.

Furfurangruppe.

Thiophengruppe.

Pyrrolgruppe.

II. Klasse. Benzolderivate.

Einleitung.

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen wurde früher organische Chemie genannt. Diese Bezeichnung stammt aus den Zeiten Lavoisiers (1743—1794), welcher die grundlegenden Begriffe über die Natur der chemischen Elemente und Verbindungen aufstellte und zuerst auch die wahre Zusammensetzung der im Pflanzen- und Thierorganismus vorkommenden, sog. organischen Substanzen erkannte. Er hatte gefunden, dass bei ihrer Verbrennung stets Kohlendioxyd und Wasser gebildet werden, und zeigte, dass dieselben meist nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, denen sich zuweilen, namentlich in den Thiersubstanzen, noch der Stickstoff beigesellt. Ferner sprach Lavoisier die Ansicht aus, dass in den organischen Substanzen besonders zusammengesetzte Atomgruppen oder Radicale anzunehmen seien, während er die mineralischen Substanzen als directe Verbindungen der einzelnen Elemente auffasste.

Es war somit nachgewiesen, dass die dem Pflanzen- und Thierreich eigenthümlichen Substanzen eine andere Zusammen-
...zung besitzen, als die Mineralstoffe. Da es nun lange Zeit
...ht gelingen wollte, erstere aus den Elementen synthetisch
...zustellen, so glaubte man, dass ein wesentlicher Unterschied
...schen den organischen und den anorganischen Substanzen
...ehe und unterschied die Chemie der ersteren als organi-
...e Chemie streng von der anorganischen. Es stellte
... die Ansicht fest, dass die chemischen Elemente in den
...bten Körpern anderen Gesetzen unterworfen seien, als
... der sog. leblosen Natur, dass die organischen Substanzen
...r in den Organismen unter dem Einfluss einer besonderen
...ebenskraft“ gebildet würden, und dass es nicht möglich
...äre, dieselben künstlich darzustellen.

Eine Thatsache genügte, um diese auf negativen Ergeb-
...sen beruhenden Beschränkungen als unbegründet zu er-
...isen. Im Jahre 1828 wurde durch Wöhler der Harnstoff

als erste organische Substanz künstlich dargestellt. Durch diese Synthese, welcher sich bald einige andere anschlossen, war die Annahme einer besonderen Kraft bei der Bildung der organischen Substanzen principiell widerlegt. Dennoch hielt man noch in den vierziger Jahren mit Gerhardt an der Ansicht fest, dass die chemischen Kräfte nur zerstörend wirken, und definirte mit Berzelius die organischen Substanzen als solche, welche durch die Lebenskraft gebildet werden. Zahlreiche weitere Synthesen zeigten jedoch bald, dass solche Anschauungen nicht länger haltbar waren. Alle anderen Versuche, die organischen Substanzen von den anorganischen abzugrenzen — Chemie der einfachen und der zusammengesetzten Radicale —, erwiesen sich als erfolglos. Wir wissen jetzt, dass dieselben sich nicht wesentlich von einander unterscheiden, dass die Eigenthümlichkeiten der organischen Verbindungen nur auf der Natur ihres wesentlichen Bestandtheiles, des Kohlenstoffs, beruhen, und dass alle den Pflanzen und Thieren eigenthümlichen Substanzen künstlich aus den Elementen dargestellt werden können.

Die organische Chemie ist daher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Ihre Ausscheidung als besondere Disciplin aus der allgemeinen Chemie ist nur aus practischen Rücksichten geboten; sie ist veranlasst durch die überaus grosse Zahl der Kohlenstoffverbindungen und die hohe Durchbildung der sie umfassenden Lehren.

Es sei hierbei der Unterschied hervorgehoben zwisc den Begriffen organisch und organisirt. Verschied Kohlenstoffverbindungen haben die Fähigkeit, in den leben Organismen eine organisirte Structur anzunehmen, zu Ze zusammenzutreten. Die Ursachen und Bedingungen di Organisirung sind uns bis jetzt nicht bekannt, ebensow wie die Ursachen des Zusammentritts der Molecüle zu K stallen oder der Atome zu Molecülen.

Ferner sei bemerkt, dass die organische Chemie sich nic mit der Erforschung der chemischen Vorgänge im Pflanze und Thierorganismus befasst; es ist das die Aufgabe d physiologischen Chemie.

Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen.

Organische Elementaranalyse.

Die meisten der in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Kohlenstoffverbindungen bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, viele enthalten auch Stickstoff; man hat daher diese Elemente auch als organogene bezeichnet. Einige natürliche Substanzen enthalten auch Schwefel und Phosphor. Künstlich lassen sich dagegen fast alle Elemente, Metalloide und Metalle, als Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen, in directe Bindung mit Kohlenstoff, einführen. Die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist überaus gross, die der möglichen fast unbegrenzt. Es ist daher ein allgemeines Verfahren, die einzelnen Verbindungen aus einem Gemenge abzuscheiden, wie ein solches in der Mineralchemie zur Trennung der Basen und Säuren besteht, nicht gut möglich. Es existiren nur specielle Methoden zur Trennung gewisser Gemenge, die in Pflanzen- und Thierkörpern vorkommen. Die Aufgabe der organischen Elementaranalyse besteht nur darin, in einer Kohlenstoffverbindung, nachdem sie rein dargestellt und durch constante Eigenschaften als Individuum charakterisirt ist, die in ihr enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ festzustellen. Sie beschränkt sich daher meist auf die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Zur directen Bestimmung des Sauerstoffs existiren keine practisch anwendbaren einfachen Methoden; man berechnet seine Menge gewöhnlich aus dem Deficit, nachdem alle anderen Bestandtheile gefunden sind.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Der Kohlenstoffgehalt einer Substanz lässt sich meistens daran erkennen, dass dieselbe beim Glühen unter Luftabschluss verkohlt. Ganz allgemein findet man ihn, wie auch den Gehalt an Wasserstoff, durch eine Verbrennung. Man mengt die Substanz in einer Glasröhre mit Kupferoxyd und erhitzt; der Kohlenstoff verbrennt dann zu Kohlendioxyd, der Wasserstoff zu Wasser. Zur quantitativen Bestimmung fängt man beide Produkte getrennt in besonderen Apparaten auf und bestimmt deren Gewichtszunahme. Kohlenstoff und Wasser-

stoff werden stets gleichzeitig in einer Operation bestimmt. Die Details der quantitativen Elementaranalyse sind in den Lehrbüchern der analytischen Chemie ausführlich beschrieben; es seien daher hier nur die Grundzüge der angewandten Methoden dargelegt.

Die Verbrennung geschieht meistens mittelst Kupferoxyd in einer 50—60 cm langen, schwerschmelzbaren Glasröhre, die an einem Ende in eine Spitze ausgezogen ist (Fig. 1).

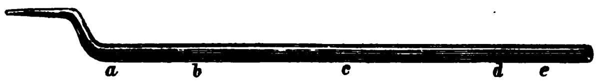


Fig. 1.

Man bringt in die Röhre zuerst etwas trockenes, frisch geglühtes körniges Kupferoxyd (von a bis b), dann das Gemenge der festen Substanz (etwa 0,2—0,3 Gr.) mit pulverigem Kupferoxyd (b bis c) und füllt weiter die Röhre mit körnigem Kupferoxyd an (bis d), auf welches man einen Asbestpfropfen setzt. Ist die zu analysirende Substanz flüssig, so wägt man sie in einem zu einer Spitze ausgezogenen Glaskügelchen ab und bringt dieses in die Verbrennungsröhre. Nach der Beschickung fügt man in das vordere Ende des Verbrennungsrohrs mittelst eines gut schliessenden Korkes ein gerades oder gebogenes Chlorcalciumrohr (Fig. 2). Dasselbe ist mit trockenem, gekörnten Chlorcalcium gefüllt, welches die in der Verbrennungsröhre gebildeten Wasserdämpfe absorbirt, während das Kohlendioxyd unverändert hindurchgeht. An das Chlorcalciumrohr

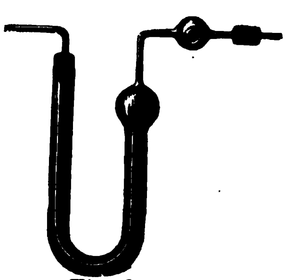


Fig. 2.

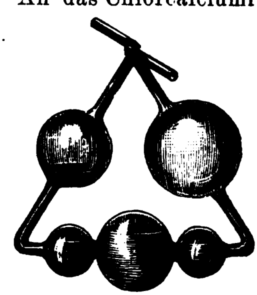


Fig. 3.

fügt man weiter, mittelst einer Kautschukröhre, einen Lie-

big'schen Kaliapparat (Fig. 3), der Kalilauge (vom sp. Gew. 1,27) enthält; zweckmässiger wendet man den Kaliapparat von Geissler an. In diesem wird das bei der Verbrennung entstehende Kohlendioxyd absorbirt. An den Kaliapparat fügt man dann noch eine kleine Röhre, welche mit Kalistücken gefüllt ist; dieselbe dient dazu, um die geringe Menge Wasserdampf, welche aus dem Kaliapparat entweichen könnte, zurückzuhalten. Vor der Verbrennung wägt man das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat (nebst Kaliröhre) getrennt,

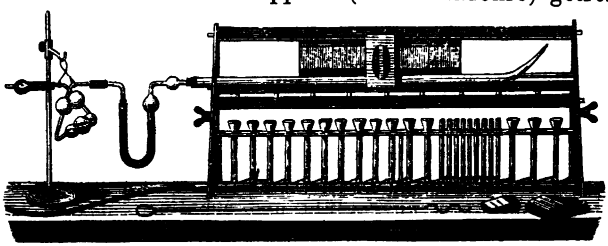


Fig. 4.

stellt die Verbindung her und bringt das Verbrennungsrohr in den Verbrennungsofen. Das ganze Arrangement der Apparate ist in Fig. 4 verdeutlicht.

Man erhitzt nun zuerst den vorderen und den hinteren Theil der Verbrennungsröhre, welche nur reines Kupferoxyd enthalten; sodann erhitzt man allmählich und theilweise den mittleren Theil, welcher das Substanzgemenge enthält. Die Erhitzung muss in der Weise regulirt werden, dass das entwickelte Kohlendioxyd in einzelnen Blasen in den Kaliapparat eintritt. Sobald dieses nicht mehr geschieht, ist die Verbrennung beendigt. Man löscht dann die Flammen aus, verbindet das ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines kurzen Kautschukrohrs mit einem Trockenapparat, bricht die Spitze innerhalb des Kautschukrohrs ab und aspirirt dann Luft, um alle Wasserdämpfe und Kohlensäure aus dem Verbrennungsrohr in die Absorptionsapparate überzuführen (die aspirirte Luft wird in dem vorgelegten Trockenapparate von Feuchtigkeit und Kohlensäure gereinigt). Bei sehr schwer verbrennbaren Substanzen empfiehlt es sich, zuletzt durch die Verbrennungsröhre einen Sauerstoffstrom durchzuleiten, um

allen Kohlenstoff zu verbrennen. Nachdem die Verbrennungsröhre erkaltet, nimmt man die Apparate auseinander und wägt getrennt die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat. Die Zunahme des Gewichtes der Chlorcalciumröhre bezeichnet die Menge des gebildeten Wassers, diejenige des Kaliapparates die Menge des Kohlendioxydes; hieraus lässt sich dann leicht die Menge des in der verbrannten Substanz enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenstoffs berechnen.

Anstatt die Substanz mit dem Kupferoxyd zu mengen, empfiehlt es sich, dieselbe in einem Porzellan- oder Platinschiffchen in eine beiderseitig offene (nicht ausgezogene) Verbrennungsröhre einzuführen und die Verbrennung von Anfang an in einem Luft- oder Sauerstoffstrome vorzunehmen — Verfahren von Glaser. Das Verbrennungsrohr (Fig. 5) enthält eine Schicht von körnigem Kupferoxyd, die zwischen zwei Asbestpfropfen eingeschlossen ist (d bis e); dieselbe wird im Luftstrom ausgeglüht und erkalten gelassen. Das vordere Ende des Rohrs (f) wird dann mit dem gewogenen Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat verbunden, das Platinschiffchen mit der Substanz (c) durch das andere Ende eingeschoben und letzteres mit dem Sauerstoffgasometer oder dem Reinigungsapparat verbunden. Alsdann erhitzt man das Kupferoxyd zum Glühen und führt die Verbrennung in einem langsamen Luft- und Sauerstoffstrom aus. Um eine mögliche Rückwärtsdiffusion der Verbrennungsgase zu verhindern,



Fig. 5.

fügt man in die Röhre nach dem Schiffchen einen Pfropfen (b) von Asbest oder Kupfer, oder schaltet zwischen die Verbrennungsröhre und den Reinigungsapparat einen Quecksilberverschluss ein. Nach vollendeter Verbrennung kann sofort eine zweite Analyse vorgenommen werden.

Bei dem eben beschriebenen Verfahren, die Substanz im Schiffchen in einer beiderseits offenen Röhre zu verbrennen, kann man anstatt des Kupferoxydes auch Platinschwarz (mit Asbest gemengt) anwenden — Verfahren von Kopfer. Es genügt dann ein weit kürzerer und einfacher construirter Verbrennungsofen, und eignet

sich das Verfahren namentlich zur Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen (Zeits. f. anal. Chem. 1878, B. 17, 1).

Wenn die Substanz Stickstoff enthält, so bilden sich bei der Verbrennung zuweilen Stickstoffoxyde, die im Chlorcalciumrohr und im Kaliapparate absorbirt werden. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, ist es nöthig, die Stickstoffoxyde zu Stickstoff zu reduciren. Es geschieht dies, indem man die Verbrennungsgase über eine zum Glühen erhitzte Schicht von metallischem Kupfer leitet, das in Form von Drehspänen oder als Drahtnetzrolle in den vorderen Theil der dann etwas länger zu nehmenden Verbrennungsröhre eingeführt wird. Das Kupfer muss zuvor im Wasserstoffstrom reducirt und ausgeglüht werden, schliesst dann aber meist Wasserstoff ein, durch dessen Verbrennung Wasser gebildet würde; es ist daher nöthig, nach der Reduction dasselbe im Luftbade, oder besser im Kohlensäurestrom oder im Vacuum auf etwa 200^0 zu erhitzen. Zweckmässiger jedoch reducirt man das oxydirte Kupfer mittelst der Dämpfe von Ameisensäure oder Methylalkohol, indem man eine geringe Menge dieser Flüssigkeiten in ein trockenes Reagenzröhrchen giesst und dann die zum Glühen erhitzte Kupferrolle hineinsenkt; das so reducirte Kupfer ist völlig wasserstofffrei.

Enthält die Substanz Chlor, Brom oder Jod, so entstehen Halogenverbindungen des Kupfers (CuX), die etwas flüchtig sind und in das Chlorcalciumrohr übergehen können. Um das zu verhindern, bringt man in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre ein spiralförmig zusammengerolltes dünnes Kupfer- oder besser Silberblech. Enthält die Substanz Schwefel, so entsteht beim Verbrennen mit Kupferoxyd Schwefeldioxyd, das durch eine vorgelegte Schicht von Bleisuperoxyd gebunden werden kann (Zeits. anal. Chem. 17, 1). Oder man wendet zur Verbrennung anstatt des Kupferoxydes chromsaures Blei an, welches den Schwefel in nicht flüchtiges schwefelsaures Blei verwandelt. Bei der Verbrennung von organischen Salzen der Alkalien und Erden wird ein Theil des Kohlendioxyds von der Basis zurückgehalten, und mengt man daher zur Austreibung desselben der Substanz im Schiffchen etwas Kaliumbichromat oder Chromoxyd (Ber. 13, 1641) bei.

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoffgehalt der Kohlenstoffverbindungen lässt sich in vielen Fällen daran erkennen, dass sie beim Erhitzen oder Verbrennen den Geruch von verbrannten Federn entwickeln. Viele stickstoffhaltige Substanzen bilden beim Erhitzen mit Alkalien (am besten mit Natronkalk) Ammoniak. Ein ganz allgemeines, sehr empfindliches Verfahren zum Nachweis von

Stickstoff ist folgendes. Man erhitzt die zu prüfende Substanz in einem Reagenzröhrchen mit etwas Natrium oder Kalium, bei explodirbaren Substanzen unter Zusatz von trockener Soda. Es bildet sich hierbei, meist unter schwacher Verpuffung, Cyankalium. Den Rückstand löst man in Wasser, fügt zum Filtrate etwas eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung und einige Tropfen Kalilauge, erwärmt etwas und versetzt dann mit überschüssiger Salzsäure. Ein ungelöst bleibender blauer Niederschlag von Berlinerblau oder eine bläulich grüne Färbung zeigt den Stickstoffgehalt der geprüften Substanz an.

Quantitativ bestimmt man den Stickstoff entweder dem Volum nach, indem man die Substanz verbrennt und den entwickelten freien Stickstoff auffängt, — oder als Ammoniak, indem man die Substanz mit Natronkalk glüht. Die erstere Methode ist für alle Substanzen anwendbar, während nach der letzteren nur die Amid- und Cyanverbindungen, nicht aber die Nitroverbindungen, bestimmt werden können.

1) **Methode von Dumas.** In eine gläserne, an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre, von etwa 70—80 cm Länge bringt man zuerst eine Schicht (etwa 20 cm) von trockenem primärem Natriumcarbonat oder von Magnesit, hierauf reines Kupferoxyd (6 cm), weiter das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, und dann wieder reines gekörntes Kupferoxyd (20—30 cm); schliesslich füllt man die Röhre mit reinen Kupferdrehspänen (S. 7) (etwa 20 cm) an. In das offene Ende der Verbrennungsröhre setzt man mittelst eines Kautschukstöpsels eine gebogene Gasableitungsröhre ein, welche in eine Quecksilberwanne taucht (Fig. 6). Hierauf erhitzt man den hinteren Theil der Verbrennungsröhre, welcher das Natriumbicarbonat enthält, um durch die entwickelte Kohlensäure alle Luft aus der Verbrennungs- und der Ableitungsröhre zu verdrängen. Man erkennt das daran, dass die entweichenden Gase, nach wiederholtem Prüfen, vollständig durch die Kalilauge eines kleinen Reagenzröhrchens absorbirt werden, welches man in die Quecksilberwanne eingeführt hat. Nach Constatirung der Abwesenheit von Luft stülpt man in die Quecksilberwanne über das Ende des Gasentwicklungsrohrs ein mit Quecksilber gefülltes graduirtes Gasmessrohr und lässt in letzteres mittelst einer Pipette einige



Hierauf
das me-
im vor-
emenge.
nochmals
rbonates,
stoff aus
zuführen.
t und es
der in
das Gas-
nige Zeit
dann das
otirt die
terstand.
les Stick-

etern, h
rdampfes
2 ist das
760 Mm.

Die Stickstoffbestimmungen ergeben gewöhnlich einen geringen Ueberschuss, da es nicht gelingt, die Luft vollständig aus dem Verbrennungsrohr auszutreiben und das vorgelegte metallische Kupfer zuweilen Wasserstoff einschliesst (vergl. S. 7); es empfiehlt sich daher die Röhre mittelst einer Quecksilberluftpumpe zu evacuiren (Zeits. f. analyt. Chem. **17**, 409).

Anstatt den entwickelten Stickstoff in einem gewöhnlichen Gasmessrohr aufzufangen, wendet man zweckmässiger besondere „Azotometer“ an, unter denen namentlich die Apparate von Schiff (Ber. **13**, 886), Zulkowsky (ibid. 1099) und Groves (ibid. **1341**) empfehlenswerth sind. Ueber ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff siehe Zeits. f. analyt. Chem. **17**, 409.

In den Nitro- und Nitrosoverbindungen lässt sich der Stickstoffgehalt indirect mittelst einer titrirten Lösung von Zinnchlorür bestimmen. Die Gruppen NO_2 und NO werden durch das Zinnchlorür in die Amidgruppe verwandelt, indem Zinnchlorid gebildet wird, dessen Menge man durch Titrirung des überschüssigen Zinnchlorürs mittelst Jodlösung bestimmt — Methode von Limpricht (Ber. **11** p. 40).

2) **Methode von Will und Varrentrap.** Beim Glühen der meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen (mit Ausnahme der Nitrokörper) mit Alkalien wird aller Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden. Am geeignetsten erweist sich der sog. Natronkalk, welchen man durch Eintragen von Kalkhydrat (2 Th.) in die wässerige Lösung von reinem Natronhydrat (1 Th.), Eindampfen des Gemenges und schwaches Glühen gewinnt. Man mengt die gewogene, fein gepulverte Substanz mit Natronkalk (etwa 10 Th.), bringt das Gemenge in eine etwa 30 Cm. lange Verbrennungsröhre und füllt die Röhre weiter mit Natronkalk an. In das offene Ende der

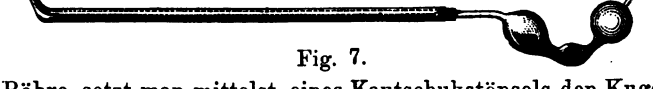


Fig. 7.

Röhre setzt man mittelst eines Kautschukstöpsels den Kugelapparat (Fig. 7), welcher verdünnte Salzsäure enthält, ein. Hierauf erhitzt man auf einem Verbrennungsofen zuerst den vordern, dann den das Gemenge enthaltenden Theil der Verbrennungsröhre. Um alles Ammoniak aus der letzteren in den Kugelapparat überzuführen, aspirirt man durch den

Apparat einen Luftstrom, nachdem die zugeschmolzene Spitze abgebrochen ist. Aus der vorgelegten Salzsäure fällt man mittelst Platinchlorid den gebildeten Salmiak als Ammoniumplatinchlorid ($PtCl_4.2NH_4Cl$), glüht den Niederschlag und wägt das hinterbliebene Platin; 1 Atom Platin entspricht 2 Mol. NH_3, mithin 2 Atomen Stickstoff.

Gewöhnlich wird nach diesem Verfahren etwas zu wenig Stickstoff erhalten, da ein Theil des Ammoniaks leicht Zersetzung erleidet; man vermeidet das, wenn man dem Substanzgemenge etwas Zucker zusetzt und die Röhre nicht zu stark erhitzt (Zeits. **19**, 91). Anstatt der gewichtsanalytischen Bestimmung des Ammoniaks nimmt man schneller eine titrimetrische vor, indem man in den Apparat eine bestimmte Menge Säure einführt und den Ueberschuss unter Anwendung von Fluoresceïn oder Methylorange als Indicator zurücktitrirt.

Bestimmung der Halogene.

Einen Gehalt an Chlor und Brom erkennt man meist daran, dass die Substanz mit grünlich gesäumter Flamme brennt. Aeusserst empfindlich ist folgende Reaction. Man befestigt in einem Platindrahtöhr etwas Kupferoxyd, glüht es in einer Flamme aus bis dieselbe farblos erscheint, bringt dann zu dem Kupferoxyd ein wenig der Substanz und erhitzt in der nichtleuchtenden Gasflamme; dieselbe färbt sich dann bei Gegenwart von Chlor und Brom intensiv grünlich blau. Genauer erkennt man den Gehalt an Halogenen, indem man die Substanz in einem Glasröhrchen mit etwas gebranntem Kalk glüht, die Masse in Salpetersäure löst und dann Silbernitratlösung hinzufügt.

Die quantitative Bestimmung geschieht nach folgenden Methoden:

1) In eine an einem Ende zugeschmolzene schwerschmelzbare Glasröhre von etwa 30 cm Länge bringt man zuerst etwas Calciumoxyd, dann das Gemenge der Substanz mit Calciumoxyd und hierauf noch eine Schicht Calciumoxyd; der angewandte Kalk muss chlorfrei sein. Man glüht die Röhre auf dem Verbrennungsofen, schüttet nach dem Erkalten den Inhalt in verdünnte Salpetersäure, filtrirt, versetzt mit Silbernitrat und wägt das gefällte Halogensilber.

Leichter als durch Kalk wird die Zersetzung durch ein Gemenge von Kalk mit $^1/_4$ Th. Natrumcarbonat, oder von 1 Th.

Natriumcarbonat mit 2 Th. Kalisalpeter bewirkt und kann bei weniger flüchtigen Substanzen im Platin- oder Porzellantiegel auf der Gaslampe ausgeführt werden (Ann. **195**, 295 u. **190**, 40). Bei jodhaltigen Körpern entsteht etwas Jodsäure, welche nach dem Lösen der Masse mittelst schwefliger Säure reducirt werden muss. An Stelle der gewichtsanalytischen Bestimmung der gebildeten Halogenmetalle empfiehlt sich sehr das titrimetrische Verfahren von Volhardt mittelst Rhodanammonium (Ann. **190**, 1).

In ähnlicher Weise kann die Zersetzung auch durch Glühen mit Eisenoxyd ausgeführt werden (Ber. **10**, 290).

2) Verfahren von Carius. Man erhitzt die in einem Glasröhrchen abgewogene Substanz mit conc. Salpetersäure und etwas Silbernitrat in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150—300^0 und bestimmt die Menge des gebildeten Halogensilbers. Zum Erhitzen der Röhren eignet sich namentlich der Ofen von Babo (Ber. **13**, 1219).

3) In vielen Fällen, namentlich bei in Wasser löslichen Substanzen, lassen sich die Halogene durch Einwirkung von Natriumamalgam abscheiden und in Halogensalze überführen, deren Menge in der abfiltrirten Lösung bestimmt wird.

Bestimmung des Schwefels und Phosphors.

Der Schwefelgehalt lässt sich häufig nachweisen, indem man die Substanz mit etwas Kalihydrat schmilzt; es entsteht dann Schwefelkalium, welches auf einem reinen Silberblech einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber bildet. Sicherer und in allen Fällen (auch wenn Schwefel an Sauerstoff gebunden ist) gelingt der Nachweis durch Erhitzen der Substanz mit Natrium; die wässerige filtrirte Lösung wird mit Nitroprussidnatrium auf Schwefelnatrium geprüft.

Zur Bestimmung von Schwefel und Phosphor glüht man die gewogene Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und Kaliumcarbonat, oder man oxydirt sie nach Carius durch Erhitzen mit Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre. Die gebildete Schwefelsäure oder Phosphorsäure wird dann nach den allgemeinen analytischen Methoden bestimmt.

Nach einem anderen Verfahren (von Brügelmann), welches nicht nur zur Bestimmung von Schwefel und Phosphor, sondern auch der Halogene geeignet ist, verbrennt man die Substanz in einer offenen Verbrennungsröhre im Sauerstoffstrom und leitet

die Verbrennungsproducte durch eine Schicht von reinem gekörntem Aetzkalk (oder Natronkalk), welche sich in derselben Verbrennungsröhre befindet und zum Glühen erhitzt ist. Alsdann löst man den Kalk in verdünnter Salpetersäure, fällt die Halogene durch Silbernitrat, die Schwefelsäure durch Chlorbarium und die Phosphorsäure (nach Entfernung des Silber mittelst Salzsäure) durch essigsaures Uranoxyd. In ähnlicher Weise lässt sich auch Arsen bestimmen (Zeits. analyt. Chem. **15**, 1 und **16**, 1). Nach Sauer fängt man die durch Verbrennung der Substanz gebildete schweflige Säure in bromhaltiger Salzsäure auf (Ibid. **12**, 178).

Ermittelung der chemischen Molecularformel.

Die Elementaranalyse ergiebt die procentische Zusammensetzung der analysirten Substanz. Eine weitere Aufgabe besteht in der Ermittelung der atomistischen Molecularformel.

Das einfachste Verhältniss der in einer Verbindung enthaltenen Anzahl von Elementaratomen erfährt man, wenn man die gefundenen Procentzahlen durch die respectiven Atomgewichte der Elemente dividirt. Angenommen die Elementaranalyse der Milchsäure habe folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

Kohlenstoff	40,0 %	
Wasserstoff	6,6 „	
Sauerstoff	53,4 „	(durch Differenz)
	100,0.	

Dividirt man diese Procentzahlen durch die entsprechenden Atomgewichte (C = 12, H = 1, O = 16), so erhält man folgende Quotienten:

$$\frac{40,0}{12} = 3,3 \qquad \frac{6,6}{1} = 6,6 \qquad \frac{53,4}{16} = 3,3.$$

Das Verhältniss der Anzahl der Atome von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Milchsäure ist demnach wie 3,3 : 6,6 : 3,3, oder wie 1 : 2 : 1. Das heisst, die einfachste atomistische Formel der Milchsäure ist CH_2O; es bleibt aber unentschieden, welches Multiplum dieser Formel die wahre Zusammensetzung ausdrückt. In der That kennen wir

verschiedene Substanzen von der empirischen Formel CH_2O, wie das Oxymethylen CH_2O, die Essigsäure $C_2H_4O_2$, die Milchsäure $C_3H_6O_3$, den Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ etc. Für complicirt zusammengesetzte Substanzen ist sogar die Ableitung der einfachsten Formel keine zuverlässige, da sich aus den Procentzahlen, bei Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler, verschiedene Formeln berechnen lassen. Es muss daher die wahre Molecularformel anderweitig festgestellt werden. Es geschieht das nach zwei Verfahren: allgemein in allen Fällen, durch die Erforschung der chemischen Reactionen und der Derivate der gegebenen Substanz, — speciell für die flüchtigen, unzersetzt verdampfbaren Körper, durch die Bestimmung der Dampfdichte (vergl. Lehrbuch der anorganischen Chemie 4. Auflage S. 188).

Das erstere Verfahren ist ziemlich complicirt und wird in der Weise ausgeführt, dass man Derivate darstellt, dieselben analysirt und ihre Formeln mit der supponirten Formel der Stammsubstanz vergleicht. Am einfachsten stellt sich die Aufgabe, wenn die Substanz eine Säure oder Base ist. Man führt sie dann in ein Salz über, bestimmt die Menge des mit der Säure verbundenen Metalls oder der mit der Base verbundenen Mineralsäure und berechnet daraus die Aequivalentformel. Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen.

Man stellt das Silbersalz der Milchsäure dar (die Silbersalze sind meist leicht rein zu erhalten und krystallisiren meist ohne Krystallwasser) und bestimmt die in ihm enthaltene Menge Silber. Man findet dann 54,8 % Silber. Da das Atomgewicht des Silbers = 107,7, so berechnet sich die Menge der im Milchsäure-Silber mit 1 Atom Silber verbundenen anderen Bestandtheile nach dem Ansatz

$$54{,}8 : (100-54{,}8) = 107{,}7 : x$$
$$x = 89{,}0.$$

Unter der Annahme, dass die Milchsäure einbasisch ist, dass im Silbersalz 1 Atom Wasserstoff durch Silber vertreten ist, folgt hieraus, dass das Moleculargewicht der freien Milchsäure = 89 + 1 = 90. Mithin muss die einfachste empirische Formel der Milchsäure $CH_2O = 30$ verdreifacht

werden. Die Molecularformel der freien Milchsäure ist daher $C_3H_6O_3 = 90$:

$$\begin{array}{lrr} C_3 & = 36 & 40,0 \\ H_6 & = 6 & 6,7 \\ O_3 & = 48 & 53,3 \\ \hline & 90 & 100,0. \end{array}$$

Ist die organische Substanz eine Base, so stellt man gewöhnlich das Platindoppelsalz dar. Diese Doppelsalze sind dem Ammoniumplatinchlorid $PtCl_4.2(NH_3HCl)$ ähnlich constituirt, indem das Ammoniak durch die Base vertreten ist. Man bestimmt in dem Doppelsalz die Platinmenge durch Glühen und berechnet die mit 1 Atom Platin (198 Th.) verbundene Menge der anderen Bestandtheile. Indem man von der gefundenen Zahl 6 Atome Chlor und 2 Atome Wasserstoff abzieht und dann durch 2 dividirt, findet man das Aequivalent- resp. das Molecular-Gewicht der Base.

Einfacher ist die Bestimmung des Moleculargewichts der Körper aus der Dampfdichte. Nach dem Gesetze von Avogadro sind in gleichen Volumen aller Gase und Dämpfe, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, gleich viel Molecüle enthalten. Die Moleculargewichte verhalten sich daher wie die specif. Gewichte. Da man nun die specif. Gewichte auf H = 1 bezieht, die Moleculargewichte aber auf $H_2 = 2$, so findet man die Moleculargewichte, indem man die specif. Gewichte mit 2 multiplicirt. Wird das specif. Gewicht auf Luft = 1 bezogen, so ist das Moleculargewicht gleich dem specif. Gewicht multiplicirt mit 28,86 (da die Luft 14,43 mal schwerer ist als Wasserstoff):

	Molecular-Gew.		Specif. Gew.	
Luft	—	—	14,43	1.
Wasserstoff	H_2	= 2	1	0,0693
Sauerstoff	O_2	= 32	16	1,1060
Chlor	Cl_2	= 70,8	35,4	2,4550
Stickstoff	N_2	= 28	14	0,970
Chlorwasserstoff	HCl	= 36,4	18,2	1,262
Wasser	H_2O	= 18	9	0,622

	Molecular-Gew.	Specif.	Gew.
Ammoniak	$NH_3 = 17$	8,5	0,589
Grubengas	$CH_4 = 16$	8	0,553
Aethan	$C_2H_6 = 30$	15	1,037
Pentan	$C_5H_{12} = 72$	36	2,489
Aethylen	$C_2H_4 = 28$	14	0,964
Amylen	$C_5H_{10} = 70$	35	2,430

Die nach beiden Methoden — nach der chemischen, aus den Umsetzungen, und nach der physikalischen, aus der Dampfdichte — abgeleiteten Moleculargewichte sind, wie die Erfahrung gezeigt hat, stets identisch. Wenn eine Abweichung stattfindet, so ist diese stets dadurch verursacht, dass die Substanz beim Uebergang in Dampfform eine Zersetzung oder Dissociation erleidet.

Bestimmung der Dampfdichte.

Die Methoden zur Dampfdichtebestimmung beruhen auf zwei wesentlich verschiedenen Principien. Nach dem einen ermittelt man das Gewicht des Dampfes, indem man ein von demselben erfülltes Gefäss von bekanntem Rauminhalt wägt — Methode von Dumas. Nach dem andern Princip wird eine gewogene Menge der Substanz verdampft und das Volum des gebildeten Dampfes bestimmt; hierbei kann das Dampfvolum entweder direct gemessen werden — Methoden von Gay-Lussac und A. W. Hofmann —, oder man berechnet dasselbe aus der äquivalenten Menge einer durch den Dampf verdrängten Flüssigkeit — Verdrängungsmethoden. Die ersteren drei Methoden, deren nähere Beschreibung in ausführlicheren Lehrbüchern zu finden ist, werden gegenwärtig in chemischen Laboratorien seltener angewandt, da dieselben jetzt durch ein auf der Verdrängungsmethode beruhendes Verfahren von V. Meyer fast völlig ersetzt sind, welches bei grösster Einfachheit in der Ausführung für die gewöhnlichen Zwecke der Dampfdichtebestimmung ausreichende Resultate liefert. Ueber die Anwendbarkeit der verschiedenen Methoden s. Ber. **15**, 2777.

Methode von V. Meyer — Dampfdichtebestimmung mittelst Luftverdrängung. Nach derselben wird eine gewogene Menge

[illegible] eschlos-
[illegible] und das
[illegible] gte glei-
[illegible] n. Der
[illegible] (Fig. 8)
[illegible] 600 mm
[illegible] cher ein
[illegible] on etwa
[illegible] hmolzen
[illegible] was er-
[illegible] h einen
[illegible] n kann.
[illegible] öhre ist
[illegible] asröhre
[illegible] he zur
[illegible] ten Luft
[illegible] sserbade
[illegible] m klei-
[illegible] wogene
[illegible] e A ver-
[illegible] nde Luft
[illegible] E aufge-
[illegible] dient ein
[illegible] us einem
[illegible] ssen un-
[illegible] Ende ge-
[illegible] üssigkeit
[illegible] nkt ent-
[illegible] ich nach
[illegible] t höher
[illegible] als Heiz-
[illegible] (184°),
[illegible] (261°),
[illegible] det man
[illegible] 253).
[illegible] geführt.
[illegible] apparat
[illegible] lasröhre
[illegible] ässes A

zur grösseren Sicherung mit etwas ausgeglühtem Asbest oder mit feinen Platindrahtspiralen. Alsdann schiebt man den Apparat in den Erhitzungscylinder F, welcher gegen 200 ccm der Heizflüssigkeit enthält, schliesst die obere Oeffnung B mittelst eines Kautschukstöpsels und taucht das Ende der seitlichen Ableitungsröhre C in das Wasserbad D. Man bringt nun die Heizflüssigkeit im Umhüllungscylinder mittelst einer constant brennenden Lampe zum Sieden, so dass das Gefäss A völlig von Dampf umgeben ist, der sich etwas höher condensirt und beständig zurückfliesst. Hiebei wird die im Gefäss enthaltene Luft erhitzt, dehnt sich aus und tritt theilweise aus dem seitlichen Ableitungsrohr durch das Wasserbad aus. Das Aufhören des Entweichens von Luftbläschen bezeichnet den Eintritt einer constanten Temperatur im Verdampfungsapparat A B, welcher dann zur Aufnahme der Substanz hergerichtet ist. Man lüftet nun den Gummistopfen und lässt die in einem Glaseimerchen oder in einer kleinen Glaskugel abgewogene Substanz (0,05—0,1 Gr.) durch die Oeffnung in den Cylinder A hineinfallen, schliesst sogleich wieder die Oeffnung und schiebt die Mündung der seitlichen Röhre C unter das mit Wasser gefüllte Gasmessrohr. Ein verbessertes Verfahren zur Einführung der Substanz siehe unten. Die Substanz verdampft und verdrängt ein gleiches Luftvolum, welches sich im Gasmessrohr ansammelt. Die Menge der Substanz wird deshalb so gering genommen, damit ihr Dampfvolum nicht mehr als etwa $^1/_3$ des Volumens des Gefässes A betrage. Wenn in einiger Zeit keine Luftblasen mehr austreten, ist die Dampfdichtebestimmung beendet; man schiebt dann das Gasmessrohr zur Seite und lüftet den Propfen, damit beim Erkalten nicht Wasser in den Apparat eintrete. Das gebildete Dampfvolum der Substanz findet sich im Gasmessrohr als gleiches Luftvolum, reducirt auf die Temperatur des Wasserbades und den gegebenen Luftdruck, wieder. Man liest das Luftvolum ab und notirt die Temperatur und den Barometerdruck.

Die Berechnung der Dampfdichte S aus dem gefundenen Volum und der Menge der angewandten Substanz ist sehr einfach. Dieselbe ist gleich dem Gewicht des Dampfes P

(gegeben durch das Gewicht der angewandten Substanz) dividirt durch das Gewicht des gleichen Volum Luft P':

$$S = \frac{P}{P'}$$

Das Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm Druck beträgt 0,001293 Gramm. Das gefundene Luftvolum V bei der beobachteten Temperatur steht unter dem Druck H—w, wo H den Barometerstand und w die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeutet. Sein Gewicht berechnet sich nach der Formel

$$P' = 0{,}001293 \,.\, V \,.\, \frac{1}{1+0{,}00367\,t} \,.\, \frac{H-w}{760}$$

Mithin ist die gesuchte Dampfdichte

$$S = \frac{P(1+0{,}00367\ t)\,.\,760}{0{,}001293\,.\,V\,.\,(H-w)}$$

Die Methode von V. Meyer, obgleich im Princip nicht ganz fehlerfrei, ergiebt practisch völlig genügende Resultate, da es bei der Ableitung des Moleculargewichtes aus der Dampfdichte sich um relativ grosse Zahlen handelt und kleine Differenzen nicht in Betracht kommen. Eine grössere Ungenauigkeit resultirt aus dem beschriebenen Verfahren zur Einführung der Substanz, da hiebei zugleich einige Luftblasen in den Apparat gebracht werden. Man umgeht diesen Fehler in folgender Weise (Ber. **13**, 1079). Das obere Ende B des Apparates wird durch einen kurzen Kautschukschlauch mit einer kurzen Glasröhre verbunden, welche horizontal liegend, das Substanzröhrchen enthält und am andern Ende durch einen Gummiverschluss geschlossen ist. Wenn die Temperatur des Apparates beim Erhitzen, wie oben ausgeführt, constant geworden ist, lässt man das Substanzröhrchen durch Aufrichten der horizontalen Röhre in den Apparat hineinfallen und bringt die Röhre wieder in die frühere Stellung. Ueber ein anderes Verfahren zur Einführung der Substanz siehe Ber. **13**, 991. Zur Prüfung der Substanz auf ihre Zersetzbarkeit bei der Versuchstemperatur, erhitzt man eine geringe Menge derselben in einem mit langer Spitze versehenen Glaskügelchen (s. Ber. **14**, 1466).

Substanzen, die über 300° sieden, erhitzt man in einem Bleibade (Ber. **11**, 2255). Bei höheren Temperaturen, bei denen Glas erweicht, werden Porzellangefässe angewandt und die Erhitzung in Gasöfen vorgenommen (Ber. **12**, 1112). Bei Substanzen, die bei der Verdampfung durch Luft verändert werden, füllt man den

Apparat zuvor mit reinem Stickstoff an. Ueber Modificationen der Verdrängungsmethode zur Bestimmung der Dichte von Gasen siehe V. Meyer, Ber. **13**, 2019 und **15**, 137, 1161 u. 2771; ferner Crafts, Ber. **13**, 851, **14**, 356 u. **16**, 476. Ueber Luftbäder zum Erhitzen und Regulatoren s. L. Meyer, Ber. **16**, 1087.

Anstatt in den vertical stehenden cylindrischen Apparaten, kann die Verdampfung der Substanzen häufig zweckmässig nach H. Schwarz auch in horizontal liegenden, auf einem Verbrennungsofen zu erhitzenden, gewöhnlichen Verbrennungsröhren ausgeführt werden (Ber. **16**, 1051). Eine vereinfachte Modification der Dumas'schen Methode der Dampfdichtebestimmung von Pawlewski siehe Ber. **16**, 1293.

Chemische Structur der Kohlenstoff-Verbindungen.

Durch die Elementaranalyse und die Erforschung der chemischen Umsetzungen oder durch die Bestimmung der Dampfdichte ist die Moleculargrösse einer gegebenen Substanz und die absolute Zahl der in ihr enthaltenen Elementaratome ermittelt. Hiermit wäre die Aufgabe, die chemische Formel einer Verbindung festzustellen, gelöst, wenn nicht die Erfahrung gezeigt hätte, dass es vielfach ganz verschiedene Körper von derselben molecularen Zusammensetzung giebt. Solche Körper werden isomere (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen bestehend) genannt. Im weiteren Sinne isomer nennt man auch alle Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung. Beruht diese Isomerie auf einer verschiedenen Moleculargrösse (Seite 14) der Substanzen, so bezeichnet man sie als Polymerie; ein specieller Fall der Polymerie ist die Allotropie der Elemente (vgl. Anorganische Chemie, 4. Aufl. p. 87).

Die eigentliche Isomerie, d. h. die Erscheinung, dass Körper von gleicher Zusammensetzung und gleicher Atomzahl verschieden sind, lässt sich nur durch die Annahme einer verschiedenen Gruppirung der Atome im Molecül deuten. Dass eine solche in der That stattfindet, ergiebt sich aus der Erforschung der chemischen Reactionen, indem es leicht gelingt aus isomeren Körpern ganz verschiedene Atomgruppen und Atome abzuspalten oder durch andere auszutauschen. Die Atome sind daher in den isomeren Körpern verschieden

vertheilt oder gebunden, und es stellt sich die Aufgabe dar, diese verschiedene chemische Bindung der Atome, die chemische Constitution der Verbindungen, zu erforschen — als einen Ausdruck für ihr ganzes chemisches Verhalten. Da aber das Wesen der chemischen Affinität und die Art der Vereinigung der Atome zu Molecülen uns gänzlich unbekannt ist, so kann auch der Ausdruck der chemischen Constitution nur ein hypothetischer sein — eine blosse Formulirung der bei den chemischen Umsetzungen der Verbindungen factisch erkannten Regelmässigkeiten.

Die verschiedenen Versuche, die chemische Constitution der Verbindungen zu formuliren, gehören der Geschichte der Chemie an (siehe S. 33). Gegenwärtig ist diese Aufgabe, namentlich für die Kohlenstoffverbindungen, bis zu einem hohen Grade gelöst in der Lehre oder Theorie der chemischen Structur, welche auf den Begriffen von der verschiedenen Valenz der Elementaratome und ihrer Fähigkeit sich nach einzelnen Affinitätseinheiten zu binden beruht (siehe Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Aufl. p. 192—200).

Während in der anorganischen Chemie die Zahl der isomeren Körper nur sehr beschränkt ist und die Aufstellung von Structurformeln daher eine geringere Bedeutung hat, sind die Erscheinungen der Isomerie bei den Kohlenstoffverbindungen überaus zahlreich, so dass Constitutions- oder Structurformeln, durch welche das ganze chemische Verhalten bezeichnet wird, durchaus nothwendig werden. Obgleich nun häufig sehr complicirte Verhältnisse vorliegen, so lässt sich doch die Structur aller bis jetzt erforschten Kohlenstoffverbindungen aus folgenden drei Grundsätzen ableiten:

1) Die Kohlenstoffatome sind in ihren Wasserstoffverbindungen constant vierwerthig — wie das auch in der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System zum Ausdruck kommt. Die einzige Verbindung, in welcher der Kohlenstoff scheinbar zweiwerthig functionirt, ist das Kohlenoxyd CO (siehe unten).

2) Die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs sind, wie das gewöhnlich ausgedrückt wird, gleichwerthig, d. h. es lassen sich keine Verschiedenheiten derselben bei der Bildung von Verbindungen nachweisen. Bindet man die vier

Affinitäten des Kohlenstoffs an verschiedenartige Elemente oder Gruppen, so ist die Reihenfolge der Bindung ganz gleichgültig. Die Körper

CH_3Cl	$CH_3.NH_2$	$CH_3.CO_2H$	$CH_3.CH_3$	CH_2Cl_2
Chlormethyl	Methylamin	Essigsäure	Dimethyl	Dichlormethan

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} \qquad CO\begin{matrix}\diagup O.CH_3\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} \qquad \text{etc.}$$

Methylaethylketon — Methylaethylcarbonat

sind nur in je einer Modification bekannt und ist es in keiner Weise gelungen, Isomere derselben darzustellen.

3) Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit sich gleichsam kettenförmig aneinander zu reihen, indem sie sich mit je einer oder mehreren Valenzeinheiten binden. Desgleichen vermögen dieselben sich auch mit andern Elementaratomen mittelst einer oder mehrerer Valenzen zu vereinigen.

Diese Sätze sind der Ausdruck der bis jetzt erkannten thatsächlichen Verhältnisse. Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ist in allen sicher erforschten Verbindungen erwiesen. Das Kohlenoxyd CO bildet keinen Gegenbeweis, da die Werthigkeit eine relative Function der Atome ist (vergl. Anorg. Chemie 4. Aufl. p. 197) und die Existenz derselben in gleicher Weise durch die Natur des Sauerstoffs, wie durch die des Kohlenstoffs bedingt wird; mit gleicher Berechtigung kann im Kohlenoxyd der Sauerstoff als vierwerthig, wie der Kohlenstoff als zweiwerthig bezeichnet werden. Aus der Existenz des Kohlenoxydes folgt daher in keiner Weise, dass auch in Wasserstoffverbindungen der Kohlenstoff zweiwerthig functioniren kann; es ist vielmehr trotz vielfacher Versuche bisher nicht gelungen, solche Verbindungen mit zweiwerthigen Kohlenstoffatomen darzustellen (vergl. Seite 27).

Die Gleichwerthigkeit der vier Kohlenstoffaffinitäten, in dem oben erläuterten Sinne, ist ebenfalls sicher constatirt. Nach der früheren Typen- oder Substitutionstheorie erschien es möglich, dass Verbindungen wie

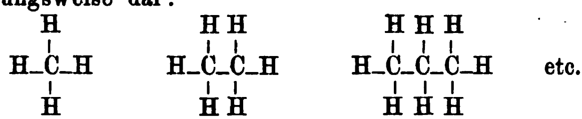
$$CH_3Cl \text{ und } CClH_3, \text{ oder } CH_3(NH_2) \text{ und } NH_2(CH_3) \text{ etc.}$$

isomer sind. Durch alle Versuche aber ist es erwiesen, dass die Aufeinanderfolge der Substituirung oder die Umkehr derselben ohne Einfluss ist; in allen ähnlichen Fällen resultiren stets identische Körper.

In Betreff der Bindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome unter einander und mit andern Elementen ist anzuführen, dass nicht alle denkbaren Bindungen wirklich möglich sind. Gewisse Atomgruppirungen gelingt es in keiner Weise zu realisiren und

die Bindungsfähigkeit zweier Atome wird sehr häufig durch die ausser ihnen im Molecül noch vorhandenen Atome beeinflusst. Die sich hierauf beziehenden Erscheinungen, die für die Constitutionsverhältnisse von grossem Interesse sind, werden in Späterem bei den einzelnen Fällen erörtert werden.

Die verschiedene Art der Verkettung der Kohlenstoffatome äussert sich am deutlichsten in ihren Verbindungen mit Wasserstoff, — in den sog. Kohlenwasserstoffen. Entzieht man dem einfachsten Kohlenwasserstoff, dem Methan CH_4, ein Atom Wasserstoff, so vermag die restirende einwerthige Gruppe CH_3 sich mit einer andern zu vereinigen, zu dem Körper CH_3-CH_3 oder C_2H_6, dem Aethan oder Dimethyl. In diesem Körper kann wieder ein Wasserstoffatom durch die Gruppe CH_3 vertreten werden, wodurch der Körper $CH_3-CH_2-CH_3$ das Propan entsteht. Deutlicher stellt sich die Structur dieser Körper in folgender graphischer Darstellungsweise dar:



CH_4 C_2H_6 C_3H_8

Durch Fortsetzung dieser gleichsam kettenartigen Verbindung der Kohlenstoffatome entsteht eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen:

$$\underset{C_4H_{10}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \qquad \underset{C_5H_{12}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \text{ etc.,}$$

von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}, in welcher jedes Glied sich von dem nächst vorhergehenden und nächst folgenden um die Differenz CH_2 unterscheidet.

Die zu einer solchen Reihe gehörenden Körper werden **homologe** genannt. Ausser der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe existiren noch viele andere, — so die der einwerthigen Alkohole und der einbasischen Säuren:

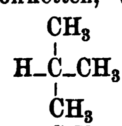
CH_4	CH_4O	CH_2O_2
C_2H_6	C_2H_6O	$C_2H_4O_2$
C_3H_8	C_3H_8O	$C_3H_6O_2$
C_4H_{10}	$C_4H_{10}O$	$C_4H_8O_2$
C_5H_{12}	$C_5H_{12}O$	$C_5H_{10}O_2$.

Die zu solchen homologen Reihen gehörenden Körper zeigen, der ähnlichen chemischen Structur wegen, eine grosse Uebereinstimmung in ihrem ganzen chemischen Charakter.

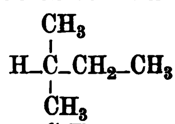
Die eben betrachtete Verkettungsweise der Kohlenstoffatome zu einer einfachen offenen Kette wird als **normale Structur** bezeichnet. In derselben unterscheidet man die **mittelständigen** Kohlenstoffatome von den **endständigen**; erstere sind beiderseitig an zwei andere Kohlenstoffatome gebunden und besitzen daher noch zwei Valenzeinheiten, welche durch zwei Wasserstoffatome (oder andere Elemente) gesättigt sind. Die endständigen Kohlenstoffatome der Kette sind dagegen an drei Wasserstoffatome gebunden. Allgemein lässt sich die normale Structur durch folgende Formeln ausdrücken:

$$CH_3\text{–}(CH_2)_n\text{–}CH_3 \quad \text{oder} \quad (CH_2)_n\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

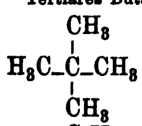
Die Kohlenstoffatome können sich aber auch mit drei und mit vier anderen Kohlenstoffatomen binden; es entsteht so die **tertiäre** und **quaternäre** Bindung oder Structur der Kohlenstoffketten, wie aus folgenden Formeln ersichtlich:



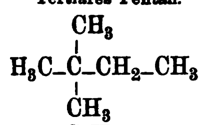
C_4H_{10}
Tertiäres Butan



C_5H_{12}
Tertiäres Pentan.



C_5H_{12}
Quaternäres Pentan



etc.

C_6H_{14}
Quaternäres Hexan.

Durch diese verschiedenartige Bindung der Kohlenstoffatome erklären sich nun die für die höheren Glieder zahlreichen Isomerien, welche wir specieller bei den Kohlenwasserstoffen betrachten werden.

In allen angeführten Structurfällen sind je zwei Kohlenstoffatome einfach mit einander verbunden; die Zahl der Valenzeinheiten (Wasserstoffatome), welche die aus n Atomen

bestehenden Kohlenstoffkerne direct zu binden vermögen, beträgt 2n+2 (v. S. 23). Weitere Valenzen können, ohne Zerfall der Kohlenstoffkerne, nicht mehr gebunden werden. Man bezeichnet daher die nach der allgemeinen Formel C_nX_{2n+2} (in welcher X die Zahl der direct mit Kohlenstoff gebundenen Valenzen bezeichnet) constituirten Körper als gesättigte Verbindungen oder Grenzverbindungen.

Ausser den Grenzkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} existirt aber noch eine Reihe homologer (s. Seite 23) Kohlenwasserstoffe der Form C_nH_{2n}:

C_2H_4 Aethylen
C_3H_6 Propylen
C_4H_8 Butylen
C_5H_{10} Amylen etc.

Die Existenz dieser Verbindungen wird durch die Annahme erklärt, dass in ihnen zwei Kohlenstoffatome durch je zwei Valenzen miteinander verbunden sind — durch doppelte oder zweiwerthige Bindung —, wie aus folgenden Structurformeln ersichtlich:

$CH_2{=}CH_2$ (Aethylen) $\qquad$ $CH_3{-}CH{=}CH_2$ (Propylen.)

Für die Formel C_4H_8 sind drei Structurfälle möglich:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \qquad CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

und

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C{=}CH_2.$$

Da zur Zusammenkettung der Kohlenstoffatome eine einfache Bindung genügt, so vermögen solche Körper noch zwei Valenzeinheiten direct zu binden; man bezeichnet sie daher als ungesättigte Verbindungen. Durch Addition zweier Wasserstoffatome verwandeln sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} in die Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, wobei die doppelte Bindung in die einfache übergeht:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Die Annahme der Verkettung der Kohlenstoffatome durch je zwei Valenzen, durch sog. doppelte oder zweiwerthige Bindung, bedeutet in keiner Weise (wie das zuweilen irrthümlich verstanden wird) eine dichtere, festere Bindung derselben. Es war längst bekannt, dass die ungesättigten Verbindungen leichter ge-

spalten werden können und ein grösseres specif. Volum besitzen als die gesättigten, und dass daher die doppelte Bindung eine weniger innige ist, als die einfache (vergl. dieses Lehrbuch, 1. Auflage, S. 40). Die Anwendung der Doppelstriche veranschaulicht nur die Thatsache, dass immer nur je zwei direct verbundene C-Atome sättigungsfähig sind (v. S. 27).

Eine dritte Reihe von Kohlenwasserstoffen entsteht durch Bindung von zwei Kohlenstoffatomen durch je drei Valenzen, — durch dreifache oder dreiwerthige Bindung. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel C_nH_{n-2}:

C_2H_2 Acetylen
C_3H_4 Allylen
C_4H_6 Crotonylen etc.

Ihre Structurformeln sind:

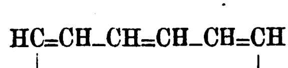
$CH{\equiv}CH$ $\quad CH_3{-}C{\equiv}CH \quad$ $CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$.

Man kann diese Kohlenwasserstoffe als ungesättigt im zweiten Grade betrachten. Sie vermögen zwei und vier Valenzen direct zu binden, indem sie so in die Verbindungen C_nH_{2n} und dann in die Grenzverbindungen C_nH_{2n+2} übergehen.

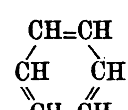
Die Körper, welche bei derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen eine abnehmende Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten, bezeichnet man als isologe Verbindungen. Solche isologe Reihen sind z. B. folgende:

C_2H_6 Aethan	C_3H_8 Propan	C_3H_8O Propylalkohol
C_2H_4 Aethylen	C_3H_6 Propylen	C_3H_6O Allylalkohol
C_2H_2 Acetylen	C_3H_4 Allylen	C_3H_4O Propargylalkohol.

Schliesslich existirt eine grosse Reihe von Kohlenstoffverbindungen, welche als aromatische bezeichnet worden sind. Dieselben leiten sich alle von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol C_6H_6 darstellt. Die Structur dieses Kernes ist wahrscheinlich eine derartige, dass die 6 Kohlenstoffatome eine geschlossene Kette mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung bilden, wie das in folgenden Formeln veranschaulicht ist:



oder



Durch Ersetzung von Wasserstoff im Benzol durch andere Atome oder Gruppen entstehen die zahlreichen aromatischen oder Benzolverbindungen, die eine besondere Körperklasse darstellen.

Als Vorstufen zu der sehr beständigen, geschlossenen oder ringförmigen 6gliedrigen Benzolkette stellen sich die erst in neuester Zeit erschlossenen ringförmigen Ketten des Trimethylen's C_3H_6 und Tetramethylen's C_4H_8



Trimethylen   Tetramethylen

dar, von welchen ebenfalls durch Ersetzung der Wasserstoffatome eine Reihe von Verbindungen deriviren.

Die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen wurden früher auch in einer andern Weise aufgefasst. Man nahm an, dass ähnlich wie im Kohlenoxyd die Kohlenstoffatome auch in Wasserstoffverbindungen zweiwerthig auftreten können, indem die beiden anderen Affinitäten ungesättigt oder frei bleiben. Nach dieser Anschauungsweise wäre die Existenz zahlreicher isomerer Verbindungen vorauszusehen. So entsprächen der Formel C_2H_4 die zwei Körper

$$CH_2{=}CH_2 \quad \text{und} \quad CH_3{-}\overset{''}{C}H,$$

von welchem jedoch nur der erstere Körper, das Aethylen wirklich existirt. Der Formel C_3H_6 entsprächen ausser dem wirklich existirenden Propylen $CH_3{-}CH{=}CH_2$ noch zwei Körper

$$CH_3{-}CH_2{-}\overset{''}{C}H \quad \text{und} \quad CH_3{-}\overset{''}{C}{-}CH_3.$$

Es ist aber, trotz vielfacher Versuche nicht möglich gewesen, solche isomere Körper zu erhalten. Desgleichen ist der Körper $\overset{''}{C}H_2$, das Methylen (siehe dieses), nicht darstellbar. Für alle sog. ungesättigten Verbindungen, welche genügend untersucht sind, ist es nachgewiesen, dass die zwei freien Valenzen stets zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen angehören. Aus dem Aethylen $CH_2{=}CH_2$ entsteht durch Addition von 2 Atomen Chlor der Körper $CH_2Cl{-}CH_2Cl$; der isomere Körper $CH_3{-}\overset{''}{C}H$ müsste die Verbindung $CH_3{-}CHCl_2$ liefern. Umgekehrt erhält man aus Aethylenchlorid $CH_2Cl{-}CH_2Cl$ das Aethylen $CH_2{=}CH_2$, während aus Aethylidenchlorid $CH_3{-}CHCl_2$ nicht das isomere sog. Aethyliden $CH_3{-}\overset{''}{C}H$ erhalten werden kann. Ob in der That, wie oben

angenommen, die freien Affinitäten der zwei Kohlenstoffatome mit einander verbunden sind, ob doppelte Bindung stattfindet, — das kann nicht mit Bestimmtheit entschieden werden und ist auch ganz irrelevant, da wir über das Wesen der Bindung keine Vorstellung haben. Zweifellos steht es fest, dass die Möglichkeit der sog. freien Valenz eines Kohlenstoffatomes bedingt ist durch die freie Valenz eines anderen Kohlenstoffatomes, welches direct mit dem ersteren verbunden ist. So existirt wohl der Körper $CH_3\text{–}\underset{|}{CH}\text{–}\underset{|}{CH_2}$ (das Propylen), nicht aber die Verbindungsformen $CH_3\text{–}CH_2\text{–}\overset{''}{C}H$ oder $CH_3\text{–}\overset{''}{C}\text{–}CH_3$. Diese Erkenntniss, durch welche, den thatsächlichen Verhältnissen entsprechend, die Zahl der möglichen Isomerien bedeutend eingeengt wird, findet ihren Ausdruck in der Annahme der constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs. Wenn in Zukunft neue Isomere entdeckt würden, so könnte die Annahme einer Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs zulässig werden. So lange aber nicht zwingende Gründe vorliegen, muss von der Aufstellung einer neuen fundamentalen und weittragenden Hypothese, welche die bestehenden Gesetzmässigkeiten aufhebt, Abstand genommen werden.

Im Vorhergehenden haben wir die verschiedenen Verkettungsarten der Kohlenstoffatome in ihren Wasserstoffverbindungen betrachtet. Dieselbe Verkettungsart äussert sich auch in allen anderen Kohlenstoffverbindungen, welche als Derivate der Kohlenwasserstoffe aufgefasst werden können, entstanden durch Ersetzung von Wasserstoff durch andere Elemente oder Gruppen.

Da alle Thatsachen dafür sprechen, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffs gleichwerthig sind (siehe S. 21), so können Isomerien bei gleichem Kohlenstoffkern nur dadurch entstehen, dass die eintretenden Elemente oder Gruppen sich an verschieden functionirende Kohlenstoffatome binden, oder, wie man es gewöhnlich ausdrückt, verschiedene chemische Orte einnehmen. Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen.

Nach der Formel C_2H_5Cl kann es nur einen Körper geben, von der Structur $CH_3\text{–}CH_2Cl$, weil in der Stammsubstanz $CH_3\text{–}CH_3$, dem Dimethyl, beide Kohlenstoffatome gleichartig functioniren. Dagegen entsprechen der Formel C_3H_7Cl zwei isomere Körper von der Structur

$$CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2Cl \text{ und } CH_3\text{–}CHCl\text{–}CH_3,$$

da im Propan $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$, von welchem sie deriviren, die Kohlenstoffatome nicht gleichartig gebunden sind, die eintretenden Halogenatome also relativ verschiedene Stellungen einnehmen können. In gleicher Weise entsprechen der Formel C_4H_9Cl vier Isomere: zwei, die vom normalen Butan $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$, und zwei andere, die vom Isobutan $\begin{matrix}CH_3\searrow\\CH_3\nearrow\end{matrix}CH{-}CH_3$ deriviren etc.

Noch grösser ist die Zahl der Isomeren, wenn zwei oder mehrere gleichartige oder ungleichartige Atome oder Gruppen eintreten. So entsprechen der Formel $C_2H_4Cl_2$ zwei Isomere:

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \text{ und } CH_3{-}CHCl_2.$$

Für die Formel $C_3H_6Cl_2$ sind vier Structurfälle möglich:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\\|\\CHCl_2\end{matrix}\qquad\begin{matrix}CH_3\\|\\CCl_2\\|\\CH_3\end{matrix}\qquad\begin{matrix}CH_3\\|\\CHCl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}\qquad\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2\\|\\CH_2Cl.\end{matrix}$$

Ganz in derselben Weise lassen sich auch alle anderen weiteren möglichen Isomerien ableiten. Die Natur der eintretenden Atome oder Gruppen ist für die Isomerieverhältnisse gleichgültig (s. S. 22).

Diejenigen Körper, welche sich von den Wasserstoffverbindungen durch Ersetzung von Wasserstoff durch die Halogene oder die Nitrogruppe NO_2 ableiten, bezeichnet man gewöhnlich als Substitutionsproducte; dieselben bewahren gewöhnlich den allgemeinen chemischen Charakter der Stammsubstanz. Im weiteren Sinne kann man überhaupt alle Kohlenstoffverbindungen als Substitutionsderivate der Kohlenwasserstoffe, resp. des Methans CH_4 auffassen.

Die zweiwerthigen Elemente, wie Sauerstoff und Schwefel, können sich entweder mit beiden oder mit nur einer Valenz an Kohlenstoff binden. Im ersteren Falle können sie mit einem oder mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden sein:

$$CH_3{-}CH{=}O \qquad \begin{matrix}CH_2\searrow\\|\quad\ O\\CH_2\nearrow\end{matrix} \qquad CH_3{-}O{-}CH_3$$

Aldehyd oder Aethylidenoxyd.	Aethylenoxyd	Methyloxyd oder Dimethylaether.

Bindet sich das zweiwerthige Element mit nur einer Valenz an Kohlenstoff, so muss die andere Valenz durch andere Atome gesättigt sein:

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \qquad CH_3{-}CH_2{-}SH.$$

Aethylalkohol — Aethylmercaptan.

Ebenso können auch die dreiwerthigen Elemente, wie Stickstoff und Phosphor, sich mit allen oder nur mit einzelnen Valenzen an Kohlenstoff binden, entweder an ein Kohlenstoffatom:

$$CH_3{-}N\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} \qquad CO{=}NH \qquad CH{\equiv}N,$$

Aethylamin — Carbimid — Cyanwasserstoff

oder an zwei oder drei Kohlenstoffatome:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}NH \qquad \begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3{-}N\\ CH_3\diagup\end{matrix}$$

Dimethylamin — Trimethylamin.

Auf diese Weise werden zwei oder mehrere Kohlenstoffatome durch das mehrwerthige Element zu einem Molecül vereinigt.

Diejenigen isomeren Verbindungen (gleicher Zusammensetzung), welche mehrere aber verschiedene Kohlenstoffgruppen durch ein mehrwerthiges Atom verbunden enthalten, werden als metamere bezeichnet. Solche metamere Verbindungen sind z. B.:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ C_3H_7\diagup\end{matrix}O \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_2H_5\diagdown\\ C_2H_5\diagup\end{matrix}O, \quad \text{ferner}$$

Methylpropylaether — Diaethylaether

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_3H_7\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Trimethylamin — Methylaethylamin — Propylamin.

Dieselben können bei verschiedenen Reactionen in die sie constituirenden Kohlenstoffgruppen (resp. deren Derivate) gespalten werden, wie sie auch umgekehrt aus diesen Gruppen oder deren Verbindungen aufgebaut werden können.

Gesetz der paaren Atomzahlen. In jeder Kohlenstoffverbindung ist die Summe der ungeradwerthigen Elemente (der einwerthigen und dreiwerthigen) wie H, Cl, Br, J und

N, P, As eine gerade Zahl. So ist z. B. in der Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3$ die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffatome $= 6$, in dem trichloressigsauren Ammonium $C_2Cl_3(NH_4)O_2$ die Summe der Atome von Cl, N und H $= 8$. Dieses zuerst empirisch gefundene Gesetz, welches für die Aufstellung der chemischen Formeln der Kohlenstoffverbindungen von Bedeutung ist, findet jetzt, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, eine einfache Erklärung in der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs und der Eigenschaft der Elemente, sich nach einzelnen Affinitäten zu binden.

Radicale und Formeln. Unter Radicalen oder Resten versteht man Atomgruppen, welche hinterbleiben, wenn man den gesättigten Molecülen ein oder mehrere Atome entzieht. Gewöhnlich nennt man die kohlenstoffhaltenden Gruppen Radicale, alle anderen aber, wie OH, SH, NH_2, NO_2, Reste oder Gruppen. Entzieht man den Grenzkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} successive Wasserstoff, so erhält man Radicale von verschiedener, zunehmender Werthigkeit, welche sich mit anderen Elementen oder Gruppen bis zur Erreichung der Grenzform C_nH_{2n+2} vereinigen können:

	Molecüle	CH_4 Methan	C_2H_6 Aethan	C_3H_8 Propan	C_4H_{10} Butan
Radicale	einwerthige	CH_3 Methyl	C_2H_5 Aethyl	C_3H_7 Propyl	C_4H_9 Butyl
	zweiwerthige	CH_2 Methylen	C_2H_4 Aethylen	C_3H_6 Propylen	C_4H_8 Butylen
	dreiwerthige	CH Methenyl	C_2H_3 Vinyl	C_3H_5 Glyceryl	C_4H_7 Crotonyl
	vierwerthige	C Kohlenstoff	C_2H_2 Acetylen	C_3H_4 Allylen	C_4H_6 Crotonylen.

Wie aus den im Vorhergehenden entwickelten Grundlagen der Structur ersichtlich ist, sind die Radicale im freien Zustande nicht existenzfähig. Scheidet man die einwerthigen aus ihren Verbindungen aus, so verdoppeln sie sich gewöhnlich:

$$\begin{matrix} CH_3J \\ CH_3J \end{matrix} + 2\,Na = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,NaJ$$

2 Mol. Methyljodid — Dimethyl.

Die zwei- und vierwerthigen Radicale können nur dann aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden, wenn die frei werdenden Affinitäten zwei benachbarten Kohlenstoffatomen angehören, sich also gegenseitig binden können:

$$\underset{\text{Aethylenchlorid}}{\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}} + 2Na = \underset{\text{Aethylen.}}{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}} + 2NaCl$$

dagegen kann aus dem Aethylidenchlorid CH_3–$CHCl_2$ nicht das Radical CH_3–CH= abgeschieden werden (verg. S. 27).

Aehnlich wie aus Methylchlorid das Dimethyl, aus dem Aethylenchlorid das Aethylen, entsteht aus Dichloraethylen das Acetylen:

$$\underset{\text{Dichloraethylen}}{\begin{matrix} CHCl \\ \| \\ CHCl \end{matrix}} + 2Na = \underset{\text{Acetylen.}}{\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix}} + 2NaCl$$

Aus der Annahme von Radicalen leitet sich eine besondere Benennungsweise der Körper ab. So kann das vom Molecül Aethan C_2H_6 durch Substitution derivirende *Monochloraethan* C_2H_5Cl als eine Verbindung der Gruppe Aethyl mit Chlor aufgefasst werden und wird daher auch *Aethylchlorid* genannt. Der Körper CH_2Cl_2 wird als *Dichlormethan* oder als *Methylenchlorid* bezeichnet, der Körper $C_2H_5.NH_2$ als *Amidoaethan* oder *Aethylamin* etc. Aus diesem Grunde legt man den häufiger vorkommenden und einfacher zusammengesetzten Radicalen oder Atomgruppen besondere Namen bei (siehe oben). Die einwerthigen Radicale C_nH_{2n+1} werden nach ihren wichtigsten Verbindungen, den Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$, als Alkoholradicale oder Alkyle bezeichnet, die zweiwerthigen als Alkylene etc.

Unter den einwerthigen Radicalen unterscheidet man primäre, secundäre und tertiäre, je nachdem das ungesättigte Kohlenstoffatom mit einem, zwei oder drei andern Kohlenstoffatomen verbunden ist:

$$\underset{\text{Primäres Propyl}}{CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}} \qquad \underset{\text{Secund. Propyl}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{–}} \qquad \underset{\text{Tert. Butyl}}{(CH_3)_3C\text{–}};$$

sie entsprechen den primären, secundären und tertiären Alkoholen (siehe diese).

Die chemischen Formeln, welche die volle Gruppirung aller Atome bezeichnen, nennt man **Structurformeln**, wie

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2.OH \qquad \begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} CH{-}OH$$

Primärer Propylalkohol **Secund. oder Isopropylalkohol.**

Dieselben stellen ein Bild für das ganze chemische Verhalten einer gegebenen Verbindung dar. Die **rationellen** oder **Constitutionsformeln** drücken nur die Bindungsweise einzelner Atome aus, welche für die Verbindung besonders bezeichnend sind. So giebt die Formel $C_3H_7.OH$ an, dass der Körper ein Alkohol ist, mit allen den Alkoholen zukommenden Eigenschaften; sie lässt aber unbestimmt, ob der primäre oder secundäre Alkohol vorliegt. Man benutzt aber meistens solche Formeln der Einfachheit wegen, und bezeichnet die isomeren Radicale mit besonderen Namen. Die **empirische** oder **unitäre** Formel C_3H_8O giebt über die Natur des Körpers keine Auskunft, da dieselbe einer Reihe von isomeren, ganz verschiedenartigen Körpern zukommt.

Frühere Theorien über die Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

Als im Anfange dieses Jahrhunderts die merkwürdigen Zersetzungen der chemischen Verbindungen durch den electrischen Strom entdeckt wurden, drängte sich die Ansicht auf, dass die Ursache der chemischen Affinität in electrischen Kräften bestehe. Man nahm an, dass die Elementaratome verschiedene electrische Polaritäten besässen und ordnete alle Elemente ihrem electrischen Verhalten nach in eine electrische Spannungsreihe ein. Die chemische Vereinigung sollte auf der Ausgleichung der verschiedenen Electricitäten beruhen. Eine nothwendige Folge dieser Hypothese war die **dualistische** Auffassung der **Constitution** der chemischen Verbindungen. Jede chemische Verbindung musste aus zwei electrisch verschiedenen Gruppen bestehen, welche weiter aus zwei verschiedenen Gruppen oder Elementen zusammengesetzt sein konnten. So fasste man die Salze als Verbindungen der electropositiven Basen (Metalloxyde) mit electronegativen Säuren (Säureanhydriden) auf, welche weiter als binäre Verbindungen von Sauerstoff mit Metallen, resp. Metalloiden, betrachtet wurden (vergl. Lehrbuch der anorganischen Chemie 4. Aufl. p. 320). Auf diesen Grundlagen baute sich die **electrochemische, dualistische Theorie** von **Berzelius** auf, welche bis Anfang der

60-er Jahre die chemische Wissenschaft in Deutschland fast ausschliesslich beherrschte.

Die in der anorganischen Chemie geltenden Grundsätze wurden auch auf die organischen Substanzen angewandt. Man nahm an, dass in letzteren zusammengesetzte Gruppen, Radicale praeexistiren, welche in ihnen dieselbe Rolle spielen, wie die Elemente in den Mineralverbindungen. Man definirte die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radicale (Liebig 1832) und baute die chemische Radicaltheorie auf, welche in Deutschland zugleich mit der electrochemischen Theorie in Geltung blieb. Nach dieser Theorie bestand die Aufgabe der organischen Chemie darin, diese Radicale, im Sinne der dualistischen Anschauung, als nähere Bestandtheile der organischen Verbindungen zu ermitteln und abzuscheiden, und so deren Constitution aufzuklären.

Unterdessen waren in Frankreich Thatsachen entdeckt worden (namentlich seit Anfang der 30er Jahre), mit welchen die electrochemische dualistische Theorie nicht vereinbar war. Man hatte gefunden, dass in den organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chor und Brom ersetzt (substituirt) werden kann, ohne dass der Charakter der Verbindungen wesentlich verändert erschien. Den electronegativen Halogenen kam eine ganz ähnliche chemische Function zu wie dem electropositiven Wasserstoff. Hiermit war die electrochemische Hypothese als irrthümlich erwiesen. Die dualistische Anschauung wurde durch eine unitäre ersetzt. Alle zu frühzeitigen Speculationen über die Natur der chemischen Affinität bei Seite lassend, betrachtete man die chemischen Verbindungen als nach gewissen mechanischen Grundformen — Typen — zusammengesetzt, in welchen einzelne Elemente durch andere ersetzt werden können (ältere Typentheorie von Dumas, Kerntheorie von Laurent). Zugleich negirte man die Praeexistenz von Radicalen im Sinne der dualistischen Anschauung.

Die typisch unitäre Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen hatte zur wichtigen Folge die richtige Feststellung der Begriffe Aequivalent, Atom und Molecül (Laurent und Gerhardt). Erst hierdurch war die sichere Grundlage zur weiteren Entwickelung gelegt. Nachdem das Molecül als chemische Einheit festgestellt war, konnte man wieder der Betrachtung der Gruppirung der Atome im Molecül, der chemischen Constitution näher treten. Die Erforschung der Reactionen der doppelten chemischen Umsetzung, wobei einzelne Atomgruppen (Radicale oder Reste) erhalten bleiben und umgetauscht werden können (Gerhardt), besonders die wichtigen Entdeckungen der Aminbasen oder substituirten Ammoniake durch Würtz (1849) und Hofmann (1850), ferner die bahnbrechenden Untersuchungen von Williamson über die Zusammensetzung der Aether und die

Entdeckung der Säureanhydride durch Gerhardt, führten zur Aufstellung der Typentheorie von Gerhardt (1853), welche als eine Verschmelzung der älteren Typen- oder Substitutionstheorie von Dumas und Laurent mit der Radicaltheorie von Berzelius und Liebig betrachtet werden kann. Sie beruht auf dem Begriff des Molecüls und nimmt eine weitere Gruppirung der Atome im Molecül an. Der Begriff der Radicale war aber ein anderer geworden; man verstand darunter nicht mehr den Elementen vergleichbare, isolirbare Atomgruppen, sondern weiter nichts als Reste der Molecüle, welche bei gewissen Reactionen unverändert bleiben.

Die Kohlenstoffverbindungen den einfachsten anorganischen Verbindungen vergleichend, bezog Gerhardt dieselben auf folgende Hauptgrundformen oder Typen:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Wasserstoff	**Chlorwasserstoff**	**Wasser**	**Ammoniak**

von welchen sie durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Gruppen oder Radicale abgeleitet werden können. Auf den Typus Wasserstoff und Chlorwasserstoff bezog man alle Verbindungen, welche man als aus zwei, direct miteinander verbundenen Gruppen bestehend betrachten konnte, so z. B.

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$
Aethylwasserstoff	**Aethylchlorid**	**Cyanwasserstoff**	**Cyanaethyl**	**Acetylchlorid.**

Zum Typus Wasser rechnete man alle Körper, welche man vom Wasser durch Ersetzung von Wasserstoff ableiten konnte, d. h. in welchen zwei Gruppen durch Sauerstoff mit einander verbunden sind:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$
Alkohol	**Essigsäure**	**Aethylaether**	**Acetanhydrid.**

Zum Ammoniaktypus rechnete man alle Derivate des Ammoniaks, in welchen drei Gruppen durch Stickstoff vereinigt sind:

$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{CO}\\H\end{matrix}\right\}N$

Diese Typen hatten aber nicht mehr die eng eingeschränkte Bedeutung wie früher. Man bezog zuweilen ein und denselben Körper auf verschiedene Typen, je nach den Umsetzungen, welche man durch die Formel ausdrücken wollte. So bezog man den Aldehyd auf den Typus Wasserstoff oder Wasser; die Cyansäure auf den Typus Wasser oder Ammoniak:

$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N$

Die Entwickelung des Begriffes der mehrwerthigen (mehratomigen) Radicale, die Erkenntniss, dass in den Kohlenstoffradicalen Wasserstoff durch die Gruppen OH und NH_2 ersetzt werden kann etc., führte zur weiteren Aufstellung der multiplen und gemischten Typen:

Verdoppelte Typen:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

z. B.

$$\begin{matrix}Cl\\C_2H_4''\\Cl\end{matrix} \qquad \begin{matrix}H\}O\\C_2H_4''\\H\}O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}H_2\}N\\CO''\\H_2\}N\end{matrix}$$

Aethylenchlorid — Aethylenglycol — Carbamid.

Gemischte Typen:

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix}Cl\\C_3H_5'''\\H_2\}O_2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}H_2\}N\\C_2O_2''\\H\}O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}H_2\}N\\C_2H_2O''\\H\}O\end{matrix}$$

Chlorhydrin — Oxaminsäure. — Amidoessigsäure.

Die in diesen multiplen und gemischten Typen zum Ausdruck kommende Vorstellung war die, dass durch die mehrwerthigen Radicale zwei oder mehrere Gruppen zu einem Ganzen — einem Molecül — vereinigt werden. Vergleicht man diese typischen Formeln mit den gegenwärtig gebräuchlichen Structurformeln, so sieht man, dass erstere den Uebergang darstellen von den empirischen unitären Formeln zu den jetzigen Formeln, welche die volle Gruppirung der Atome im Molecül ausdrücken. Die Idee der Typen wurde von Kekulé (1858) durch die Annahme einer besonderen Function der Atome, — ihre Atomigkeit oder Valenz — gedeutet; die Existenz und der Bindungswerth der Radicale durch die Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome und ihre Eigenschaft sich nach einzelnen Affinitätseinheiten gegenseitig zu binden erklärt (Kekulé u. Cooper). Die Typentheorie ist mithin nicht, wie es zuweilen heisst, als irrthümlich widerlegt worden, sondern sie hat nur in einem weiteren Princip eine Verallgemeinerung und Verdeutlichung gefunden, — ebenso wie auch die jetzige Structurtheorie einst in einer allgemeineren Hypothese, welche das Wesen der chemischen Affinität umfasst, eine weitere Deutung finden wird.

Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoff-Verbindungen.

Im Allgemeinen ist vorauszusehen, dass die physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen, ebenso wie die chemischen, durch die Zusammensetzung und die Constitution derselben bedingt sein müssen. Ein solcher gesetzmässiger Zusammenhang ist jedoch bis jetzt nur für wenige Eigenschaften näher festgestellt worden. Die hier in Betracht kommenden Eigenschaften, welche daher vorzugsweise zur äusseren Charakterisirung der Kohlenstoffverbindungen dienen, sind die specifischen Gewichte im gasförmigen und flüssigen Aggregatzustande, die Schmelz- und Siedetemperaturen und das Verhalten gegen das Licht.

Specifische Gewichte.

Unter specifischen Gewichten versteht man das Verhältniss der absoluten Gewichte gleicher Volume der Körper, wobei conventionell als Vergleichungseinheiten für die festen und flüssigen Körper das Wasser, für die gasförmigen Körper aber Luft oder Wasserstoff angenommen werden (vergl. S. 15).

Für die gasförmigen Körper gestaltet sich, wie wir gesehen haben, das Verhältniss der specifischen Gewichte (der Gasdichten) zu der chemischen Zusammensetzung sehr einfach. Da nach dem Gesetz von Avogadro in gleichen Volumen gleich viel Molecüle enthalten sind, so stehen die Gasdichten in demselben Verhältniss wie die Moleculargewichte. Das specifische Volum, d. h. der Quotient aus dem Moleculargewichte und dem specifischen Gewicht, ist daher für alle Gase (bei gleicher Temperatur und gleichem Druck) eine constante Grösse. Bei den flüssigen und festen Körpern stellen sich die Verhältnisse anders dar. Da im festen und flüssigen Aggregatzustande die Molecüle bedeutend näher gerückt sind als im gasförmigen, so können die specifischen Gewichte nicht, wie bei den Gasen, dem Moleculargewicht proportional sein, sondern werden ebenfalls durch die Grösse der Molecüle und deren Entfernung bedingt werden. Da nun die Grösse der Molecüle und ihre Entfernungen uns

unbekannt sind, letztere zudem mit der Temperatur verschieden wachsen, so sind die theoretischen Grundlagen zur Ableitung der specifischen Gewichte noch in weite Ferne gerückt. Dagegen sind empirisch für die specifischen Gewichte der flüssigen Körper einige Gesetzmässigkeiten festgestellt worden. Dieselben ergeben sich nach H. Kopp namentlich bei der Vergleichung der specifischen Volume bei den Siedetemperaturen der Flüssigkeiten, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe für alle gleich ist, man also annehmen kann, dass auch die Abhängigkeit der Volume von den Moleculargrössen eine gesetzmässigere sein wird.

Die Bestimmung des specif. Gewichtes geschieht mittelst Piknometer — kleinen Flaschen, deren enger Hals eine Marke trägt; für sehr genaue Bestimmungen wendet man complicirtere Apparate an (Ann. **203**, 4). Ueber einige Abänderungen des Piknometers s. Pogg. Ann. **19**, 378. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, empfiehlt es sich, alle Bestimmungen von specif. Gewichten bei einer Normaltemperatur von 20° C. auszuführen und dieselben auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum zu beziehen. Bezeichnet m das Gewicht der Substanz und v dasjenige des gleichen Volumen Wasser bei 20°, so berechnet sich das specif. Gewicht bei 20° bezogen auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum (mit einer Genauigkeit von 4 Decimalen) nach folgender Gleichung (Ann. **203**, 9):

$$d^{20^\circ}_{4} = \frac{m \cdot 099707}{v} + 0{,}0012.$$

Um die specifischen Volumina bei der Siedetemperatur zu finden, muss man das specif. Gewicht bei einer beliebigen Temperatur, ferner ihren Ausdehnungscoefficienten und den Siedepunkt bestimmen; hieraus berechnet man das specif. Gewicht bei der Siedetemperatur und erhält durch Division desselben in das Moleculargewicht das specifische oder Molecularvolum. Die Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten geschieht mittelst des Kopp'schen Dilatometers (Ann. **94**, 257, vergl. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **1880**, 141 u. Weger, Ann. **221**, 64). Ueber ein Verfahren zur directen Bestimmung des specif. Gewichts bei der Siedetemperatur von R. Schiff s. Ann. **220**, 78 u. Ber. **14**, 2761.

Die von H. Kopp ermittelten Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen und ihren Molecularvolumen bei der Siedetemperatur sind folgende: 1) Isomere Verbindungen haben annähernd gleiche specif. Volume. 2) Bei homologen Verbindungen entspricht der

Differenz von CH_2 eine Differenz der specifischen Volume von 22*), z. B.

		Moleculargewicht	Specifisches Volum	Differenz
Ameisensäure	CH_2O_2	46	42	} 22
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	64	} 22
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	86	} 22
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	108	

3) Die Vertretung von einem Kohlenstoffatom durch zwei Wasserstoffatome bewirkt keine Veränderung im specif. Volum, z. B.

		Moleculargewicht	Specifisches Volum
Cymol	$C_{10}H_{14}$	134	187
Octan	C_8H_{18}	114	187

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Molecularvolumina von der Zahl der in den Molecülen enthaltenen verschiedenen Atome abhängen. Da nun das specifische Volumen der Gruppe CH_2 22 beträgt, das specif. Volum von 1 Kohlenstoffatom aber gleich dem von 2 Wasserstoffatomen, so ergiebt sich das specif. Volum von einem Kohlenstoffatom (sein **Atomvolum**) zu 11, dasjenige von 1 Wasserstoffatom zu 5,5.

Auf ähnliche Weise berechnen sich für den Sauerstoff zwei verschiedene Atomvolume: ist der Sauerstoff mit beiden Affinitäten an 1 Kohlenstoffatom gebunden (CO), so beträgt sein Atomvolum 12,2; wenn er aber mit zwei verschiedenen Atomen vereinigt ist (wie in $(CH_3)_2O$ und $CH_3.OH$), so ist sein Atomvolum 7,8. Hiernach berechnet sich das specifische Volum einer Verbindung der Formel $C_aH_bO_cO'_d$ (wo O den intraradicalen, O′ den extraradicalen Sauerstoff bedeutet) nach dem Ansatz:

$$\text{Specif. Volum} = 11 . a + 5{,}5 . b + 12{,}2 . c + 7{,}8 . d.$$

Aehnlich zeigen auch die anderen Elemente in ihren Verbindungen bestimmte specif. Volume: Chor = 22,8, Brom = 27,8, Jod = 37,5. Der Schwefel zeigt ähnlich dem Sauerstoff zwei Werthe: das Atomvolum des intraradicalen (CS) beträgt 28,6, das des extraradicalen 22,6. Das specif. Volum

*) Nach neueren Untersuchungen variirt die Differenz bei der Siedetemperatur von 19—24; bei der Schmelztemperatur beträgt sie 17,8 (Ber. 15, 1726).

des Stickstoffs beträgt im Ammoniak und in den Ammoniakderivaten 2,3, in der Gruppe Cyan (CN) 17, in der Gruppe Nitro (NO_2) 8,6.

Aus diesen Daten lassen sich nun mit angenäherter Genauigkeit die specifischen Volume und mithin die specifischen Gewichte der Verbindungen berechnen: das Molecularvolum ist gleich der Summe der Atomvolume. Da dem Sauerstoff, dem Schwefel, dem Stickstoff in ihren verschiedenen Bindungsformen verschiedene specif. Volume zukommen, so lässt sich aus den gefundenen specif. Volumen auch ein Schluss auf die Structur der Verbindungen ziehen.

Die im obigen angeführten Gesetzmässigkeiten sind zu einer Zeit abgeleitet worden, wo die durch eine verschiedene Verkettung der Kohlenstoffatome bewirkten Isomerieverhältnisse noch keine Berücksichtigung fanden. Die neuesten Untersuchungen *) ergeben, dass die isomeren Körper durchaus nicht immer gleiche Molecularvolume haben. Aehnlich wie die verschiedene Bindungsweise des Sauerstoffs und Stickstoffs, äussert auch die verschiedene Verkettung der Kohlenstoffatome einen Einfluss auf das Molecularvolum oder das specif. Gewicht. Im Allgemeinen zeigen die Körper mit normaler Structur der Kohlenstoffatome ein höheres specif. Gewicht, mithin ein kleineres Molecularvolum, als diejenigen mit tertiärer und quaternärer Structur (s. S. 24). So beträgt das specif. Gewicht des normalen Butylalkohols $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ 0,8099, dasjenige des Isobutylalkohols $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$ 0,8062. In gleicher Weise haben die Verbindungen der primären Radicale (S. 32) grössere specif. Gewichte, als die der secundären und tertiären:

$CH_3.CH_2.CH_2.OH = 0,8044$	$(CH_3)_2.CH.OH = 0,7887.$
Prim. Propylalkohol	**Secund. Propylalkohol.**

Ganz allgemein scheint die Substitution an einem endständigen Kohlenstoffatom eine grössere Dichte zu verursachen, als die an einem mittelständigen Kohlenstoff:

$CH_3.CH_2.CHO = 0,8066$	$CH_3.CO.CH_3 = 0,7920$
Propylaldehyd	**Aceton.**

Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss der doppelten und dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome. Die ungesättigten Verbindungen zeigen ein grösseres specif. Gewicht als die entsprechenden gesättigten:

	$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	$CH_2:CH.CH_2.OH$	$CH:C.CH_2.OH$
	Propylalkohol	**Allylalkohol**	**Propargylalkohol**
sp. Gew.	0,8044	0,8540	0,9715

*) **Lossen**, Ann. 214, 81. **Zander**, Ann. 214, 138. **Thorpe**, Journ. Chem. Soc. 1881, 141 u. 327. **Staedel**, Ber. 15, 2559. **R. Schiff**, Ann. 220, 113 u. 278. **Weger**, Ann. 221, 61.

Die Molecularvolume der ungesättigten Verbindungen der Fettklasse sind nach Buff um 1,5—3,0 grösser, als sie sich nach den Ableitungen von Kopp berechnen; nach neueren Bestimmungen beträgt die Differenz etwa 4,0 (vergl. Ann. **214**, 121, 220, 291 u. **221**, 102). Den zweiwerthig gebundenen Kohlenstoffatomen (s. S. 25) kommt daher, ähnlich wie den doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffen, eine grössere Raumerfüllung zu. Dementsprechend besitzen die ungesättigten Verbindungen auch eine grössere Verbrennungswärme (Ann. **211**, 125, **220**, 320) und grösseres Lichtbrechungsvermögen (s. S. 45). Dagegen zeigen die Benzolderivate nicht ein so hohes specif. Volum, wie die ungesättigten Verbindungen, und scheint daher in ihnen die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome nicht in analoger Weise stattzufinden (s. Ann. **214**, 130, **220**, 303 u. **221**, 107).

Schmelz- und Siedetemperaturen.

Jede Kohlenstoffverbindung zeigt im reinen Zustande, wenn sie überhaupt schmelzbar und flüchtig ist, bestimmte Schmelz- und Siedepunkte, welche daher stets zur Charakterisirung der Substanz festgestellt zu werden pflegen.

Siedepunkte. Die Bestimmung der Siedepunkte geschieht in sog. Siedekölbchen, d. h. Kölbchen mit langem Halse, an welchem seitlich ein Abflussrohr angeschmolzen ist. Das Thermometer wird in die Oeffnung des Halses mittelst eines Korks eingesetzt, darf aber nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern nur von den Dämpfen umspült werden.

Bei genauen Bestimmungen ist es nöthig, für die angezeigte Siedetemperatur eine Correction anzubringen. Wenn nämlich das Thermometer nicht ganz im Dampfe eingetaucht ist, sondern wie gewöhnlich aus dem Destillationsgefäss hervorragt, so ist die äussere Quecksilbersäule weniger erwärmt als die innere, und daher die angezeigte Siedetemperatur etwas niedriger als die wahre. Die hierdurch nöthig werdende Correction wird mit genügender Genauigkeit in der Weise ausgeführt, dass man zu der beobachteten Siedetemperatur die Grösse $n(T - t).0,000154$ zuaddirt, in welcher n die Länge der hervorragenden Quecksilbersäule in Thermometergraden bezeichnet, T die beobachtete Temperatur und t die mittlere Temperatur der die hervorragende Quecksilbersäule umgebenden Luft (letztere Grösse t findet man angenähert, indem man in der Mitte der hervorragenden Säule ein zweites Thermometer hält); 0,000145 ist der scheinbare Ausdehnungscoëfficient von Quecksilber in Glas. Am besten vermeidet man die Correction, indem man den ganzen Quecksilberfaden von den Dämpfen

der Flüssigkeit umspülen lässt. Ein einfaches Verfahren dazu, welches sich auch für sehr geringe Flüssigkeitsmengen eignet, ist von Pawlewski angegeben worden (Ber. **14**, 88).

Eine zweite Correction des beobachteten Siedepunktes muss für den Barometerdruck ausgeführt werden, wenn letzterer bei der Destillation nicht gleich war dem normalen Druck von 760 mm. Gewöhnlich führt man diese Correction in der Weise aus, dass man für die Differenz von je 2,7 Millimeter zwischen dem beobachteten und dem normalen Barometerdruck (von 760 mm), je 0,1 ⁰ C. von der beobachteten Siedetemperatur abzieht resp. zuaddirt. Diese Correction ist jedoch sehr ungenau, da die specifische Remission für jeden Körper und jeden Druck sehr verschieden ist (Ber. **16**, 2476). Es empfiehlt sich daher, zur Vermeidung der Correction, den Druck im Siedeapparat auf den normalen Druck von 760 mm. zu bringen, wozu sich die Druckregulatoren von Bunte (Ann. **168**, 139) und L. Meyer (Ann. **195**, 218. Ber. **13**, 839) eignen.

Flüssigkeiten von verschiedenen Siedetemperaturen lassen sich aus ihrem Gemenge durch fractionirte Destillation trennen, — eine Operation, die fast bei jeder Destillation auszuführen ist. Man fängt die zwischen gewissen Temperaturintervallen (von 10 zu 10 ⁰ etc.) übergehenden Portionen getrennt auf und unterwirft sie wiederholt einer nochmaligen Destillation, indem man die gleich siedenden Antheile vereinigt. Um eine schnellere Sonderung der aufsteigenden Dämpfe zu erzielen, ist es nöthig, dieselben eine aufrechte Röhre passiren zu lassen, in welcher die Dämpfe des höher siedenden Körpers condensirt werden und zurückfliessen — ähnlich wie in den Colonnenapparaten bei der Spiritusrectification. Man setzt daher auf den Siedekolben eine sog. Würtz'sche Siederöhre auf. Zweckmässige Modificationen derselben von Linnemann und Le Bel siehe Ann. **160**, 195 u. Ber. **7**, 1085. Häufig ist es nothwendig, die Destillationen im luftverdünnten Raum auszuführen. Es geschieht dies am einfachsten, indem man die Destillationsapparate mittelst der Wasserstrahlpumpe evacuirt. Einen hierzu dienenden Apparat s. Ber. **9**, 1870. Eine sehr einfache Vorrichtung, um hierbei auch den Druck zu reguliren, ist von F. Krafft angegeben worden (Ber. **15**, 1693).

Der Zusammenhang zwischen den Siedetemperaturen und der chemischen Constitution der Verbindungen wird im Späteren bei den einzelnen homologen Gruppen von Verbindungen näher erörtert werden. Im Allgemeinen steigen die Siedepunkte mit der Complication der Molecüle. Die ungesättigten Verbindungen sieden etwas höher als die Grenzverbindungen. Bei isomeren Körpern mit gleich grossem

Kohlenstoffkern sieden die von normaler Structur stets am höchsten — mit der Anhäufung von Methylgruppen fallen die Siedepunkte.

Bemerkenswerth ist ferner, dass die niedriger siedenden Isomeren ein grösseres specif. Volum besitzen (Ber. 15,2570).

Schmelzpunkte. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes bringt man die Substanz in eine dünn ausgezogene, unten zugeschmolzene Glasröhre, welche man in ein kleines Becherglas taucht, das mit Wasser oder einer höher siedenden Substanz, wie Paraffin, gefüllt ist; neben dem Substanzröhrchen taucht in das Bad ein Thermometer. Man erhitzt nun das Becherglas auf einem kleinen Sandbade bis die Substanz im Röhrchen schmilzt und notirt die Temperatur. Einen bequemen Apparat zu Schmelzpunktbestimmungen siehe Ber. 10, 1800.

Da die Quecksilbersäule des Thermometers grösstentheils über dem erhitzten Bade hervorragt, also weniger erhitzt ist, so muss man hierfür, bei genauen Bestimmungen, an dem beobachteten Schmelzpunkt eine Correction anbringen (corrigirter Schmelzpunkt). Es geschieht das in derselben Weise wie bei der Correction der Siedetemperatur (Seite 41); eine Correction für den Barometerdruck ist nicht nöthig, da die Schmelzpunkte durch den Druck nur äusserst wenig beeinflusst werden.

Es muss bemerkt werden, dass häufig durch sehr geringe Beimengungen, die es kaum durch fractionirte Krystallisation zu trennen gelingt, die Schmelzpunkte der Substanzen beträchtlich erniedrigt werden.

Die Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und der chemischen Constitution der Kohlenstoffverbindungen werden bei den einzelnen homologen Körpergruppen näher erörtert werden.

Optische Eigenschaften.

Lichtbrechung. Wie alle durchsichtigen Substanzen haben auch die Kohlenstoffverbindungen ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen, wobei bekanntlich der Quotient aus dem Sinus des Brechungswinkels (r) in den Sinus des Einfallswinkels (i) für jede Substanz eine constante Grösse ist, welche *Brechungscoefficient* oder *Brechungsindex* (n) genannt wird:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n$$

Der Brechungscoëfficient wechselt mit der Temperatur, d. h. mit dem specifischen Gewichte der Substanz; der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$, in welchem d das specif. Gewicht bedeutet, ist aber erfahrungsgemäss für alle Temperaturen eine nahezu constante Grösse und wird *specifisches Brechungsvermögen* genannt *). Für ein Gemenge verschiedener Flüssigkeiten ist das Brechungsvermögen des Gemenges $\left(\frac{N-1}{D}\right)$ gleich der Summe der Brechungsvermögen der einzelnen Bestandtheile $\left(\frac{n-1}{d}, \frac{n'-1}{d'} \ldots\right)$:

$$\frac{N-1}{D} \cdot 100 = \frac{n-1}{d} \cdot p + \frac{n'-1}{d'} \cdot p' + \frac{n''-1}{d''} \cdot p'' + \cdots$$

wo p, p′, p″ die Mengen der Bestandtheile in Procenten ausdrücken. Man kann daher aus dieser Gleichung, wenn die Brechungscoëfficienten und die specif. Gewichte der Bestandtheile bekannt sind, mit grosser Genauigkeit die Procentzusammensetzung des Gemenges berechnen.

Eine ähnliche Gleichung gilt nicht nur für das Gemenge zweier Flüssigkeiten, sondern sehr angenähert auch für flüssige chemische Verbindungen. Hierbei bezeichnet man das Product aus dem specif. Brechungsvermögen mit dem Moleculargewicht $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$ als Molecular-Brechungsvermögen oder Molecularrefraction, das Product aus dem Brechungsvermögen der Elemente mit dem Atomgewicht als Atomrefraction, und der in obiger Gleichung zum Ausdruck kommende Satz lautet: „Die Molecularrefraction einer flüssigen Kohlenstoffverbindung ist gleich der Summe der Atom-

*) Theoretisch richtig wird die Beziehung zwischen Lichtbrechung und Dichte durch die Formel $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$ = const. ausgedrückt; dieselbe führt zu den gleichen Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung wie der einfachere Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ (s. Ber. 15, 1031).

refractionen“. Man ermittelt diese Atomrefractionen der Elemente aus den empirisch gefundenen Molecularrefractionen der Verbindungen in ähnlicher Weise wie die Atomvolume aus den Molecularvolumen (s. S. 39). Dieselben betragen, wenn der Brechungsindex auf einen Strahl von unendlicher Wellenlänge bezogen wird*), für Kohlenstoff (in gesättigten Verbindungen) 4,86, für Wasserstoff 1,29, für Chlor 9,9. Der Sauerstoff besitzt zwei verschiedene Atomrefractionen: wenn er zweiwerthig an ein C-Atom gebunden ist, so beträgt r_A 3,29, während bei seiner Bindung an zwei beliebige Atome $r_A = 2,71$ ist. Aehnlich zeigt auch der ein- und zweiwerthig gebundene Schwefel verschiedene Atomrefractionen (Ber. **15**, 2878).

Sehr bemerkenswerth ist es, dass in den ungesättigten Verbindungen die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome (C=C) ein grösseres Brechungsvermögen besitzen, und zwar beträgt die Molecularrefraction derselben um 2 Einheiten mehr, als sich aus der Summe der oben angeführten Atomrefractionen berechnet. Dem entsprechend zeigen die Benzolkörper eine um 6 ($= 3 \times 2$) Einheiten grössere Molecularrefraction und wird hiedurch das aus chemischen Gründen angenommene Bestehen von drei Doppelbindungen im Benzolkern bestätigt. Eine nähere Ausführung dieser Beziehungen siehe Brühl Ann. **200**, 139, **203**, 1 u. 255, **211**, 121.

Dieselben Gesetzmässigkeiten gelten auch für feste Körper, als solche oder in Lösungen; das Lichtbrechungsvermögen

---

*) Der Brechungsindex n kann für Licht irgend einer bestimmten Wellenlänge, z. B. für den rothen Strahl des Wasserstofflichtes H_α, welcher mit der Frauenhoferschen Linie C zusammenfällt, bestimmt werden und wird dann mit μ_α bezeichnet. Da aber die verschiedenen Substanzen ein verschiedenes Dispersionsvermögen besitzen, so sind solche Indices nicht direct vergleichbar, sondern müssen zuerst auf einen Strahl von unendlicher Wellenlänge reducirt werden. Diese vom Einfluss der Dispersion befreiten Indices bezeichnet man mit dem Buchstaben A. Die Molecularrefraction $P\left(\frac{A-1}{d}\right)$ für den Index A bezeichnet man mit R_A, die Atomrefraction mit r_A. In Betreff näherer Details siehe Landolt, Poggendorfs Ann. **123**, 595.

einer Lösung ist gleich der Summe der Brechungsvermögen der gelösten Substanz und des Lösungsmittels (Ber. 16,3047).

Ablenkung der Polarisationsebene*). Manche Kohlenstoffverbindungen, feste und flüssige, haben die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen. Es sind das namentlich einige natürlich vorkommende Substanzen, wie verschiedene Pflanzensäuren, Amylalkohol, die Zuckerarten, Kohlenhydrate und Glycoside, die Terpene und Kampherarten, Alkaloide und Eiweissstoffe; man nennt solche Substanzen optisch active. Die Drehung (der Winkel α) ist proportional der Länge l der drehenden Schicht, daher der Ausdruck $\frac{\alpha}{l}$ eine constante Grösse. Um aber Substanzen von verschiedener Dichte, von denen auf die gleiche Schicht sehr ungleiche Massen kommen, mit einander vergleichen zu können, muss man dieselben auf die gleiche Dichte beziehen und daher die Drehung durch das specif. Gewicht der Substanz bei einer bestimmten Temperatur dividiren. Der Ausdruck $\frac{\alpha}{l.d} = [\alpha]$, in welchem die Länge der drehenden Schicht in Decimetern ausgedrückt ist, wird das specifische Drehungsvermögen einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur genannt und mit $[\alpha]_D$ oder $[\alpha]_j$ bezeichnet, jenachdem die Drehung auf die gelbe Natriumlinie D oder die Uebergangsfarbe j bezogen ist. Für feste active Substanzen, welche in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst sind, gilt der Ausdruck $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{p.l.d}$, in welchem p die Menge der Substanz in 100 Gewichtstheilen der Lösung und d das specif. Gewicht der Lösung bezeichnet.

Dieses specifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz bei einer bestimmten Temperatur eine constante Grösse; sie variirt aber mit der Temperatur und wird ferner, mehr oder weniger, durch die Natur, wie auch durch die Menge des Lösungsmittels beeinflusst. Es muss daher bei der Angabe des specif. Drehungsvermögens von gelösten Substanzen stets auch die Temperatur und der Procentgehalt der Lösung angegeben werden. Indem man

*) Vergl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 1879.

durch Untersuchung einer Anzahl von Lösungen verschiedener Concentration den Einfluss des Lösungsmittels feststellt, kann man die **wahre** specifische Rotation, oder die wahre Drehungsconstante der reinen Substanz, welche man mit A_D bezeichnet, berechnen. Das Product aus dem specif. Drehungsvermögen mit dem Moleculargewicht P dividirt durch 100 bezeichnet man als das moleculare Drehungsvermögen $[M] = \frac{P\,[\alpha]}{100}$.

Bei den krystallinischen Substanzen steht das Drehungsvermögen meistens in Zusammenhang mit der Krystallform und wird gewöhnlich durch die Existenz hemiedrischer Flächen bedingt (vgl. die Weinsäuren). Da die Activität der meisten derselben bei der Auflösung erhalten bleibt oder erst wahrnehmbar wird, so nimmt man in den Lösungen die Existenz derselben **Krystallmolecüle** an, welche aus einer Vereinigung mehrerer chemischer Molecüle bestehen. Da man ferner vielfach feste und auch flüssige Körper in rechts- und linksdrehender und inactiver Modification kannte, bei denen keine Verschiedenheit in der chemischen Structur nachgewiesen werden konnte, zudem die activen Modificationen, meist in inactive überführbar sind — so glaubte man, dass die Activität nicht durch die chemischen Einzelmolecüle, sondern durch **physikalische Molecülgruppen** verursacht werde. Man nannte solche Körper **physikalisch isomere**. Seitdem man aber weiss, dass das Terpentinöl und der Kampher in Dampfform dasselbe specif. Drehungsvermögen besitzen wie im flüssigen resp. festen Zustande, ist es nicht länger zweifelhaft, dass die Activität auch als eine Function der chemischen Atomgruppirung erscheinen kann. Von besonderem chemischen Interesse ist in dieser Beziehung eine Hypothese von **Le Bel** und **van't Hoff**, durch welche allgemein das Drehungsvermögen mit der chemischen Structur in Beziehung gebracht wird*).

Nach dieser Hypothese ist die Activität der Kohlenstoffverbindungen durch das Vorhandensein von **asymmetrischen** Kohlenstoffatomen bedingt, d. h. von solchen, die mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden sind — wie in

---

* Vergl. **van't Hoff**. Die Lagerung der Atome im Raum 1877.

$$\begin{array}{ccc} CH(OH).CO_2H & & CH(OH).CO_2H \\ | & \text{und} & | \\ CH(OH).CO_2H & & CH_2CO_2H \\ \text{Weinsäure} & & \text{Apfelsäure.} \end{array}$$

Erstere enthält zwei, letztere aber ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Solche Substanzen können nach den Voraussetzungen von Le Bel bei chemisch gleicher Structur, in Folge einer verschiedenen räumlichen Lagerung der Atome, in zwei enantiomorphen Formen auftreten, und lässt sich hieraus das optische Drehungsvermögen, wie auch das verschiedene chemische Verhalten der optischen Modificationen herleiten. In der That steht es gegenwärtig fest, dass alle activen Kohlenstoffverbindungen asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Bei der Umwandlung von activen Substanzen in andere Derivate bleibt die Activität erhalten, so lange in letzteren noch asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind; schwindet die Asymmetrie, so werden die Derivate inactiv. So entstehen aus den zwei activen Weinsäuren die entsprechenden zwei activen Aepfelsäuren, während die aus den letzteren durch weitere Reduction zu erhaltende symmetrische Bernsteinsäure inactiv ist. In gleicher Weise giebt das active Amyljodid ein actives Aethylamyl und Diamyl, dagegen einen inactiven Amylwasserstoff (s. activen Amylalkohol).

Die aus inactiven Substanzen künstlich dargestellten Verbindungen sind fast immer inactiv; einige derselben (mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen) können aber in active Modificationen übergeführt werden. So wird die synthetische inactive Weinsäure durch Erhitzen auf 170° in Traubensäure verwandelt, welche in Links- und Rechtsweinsäure spaltbar ist (s. inactive Weinsäure). Eine solche Spaltung inactiver Substanzen in eine rechts- und linksdrehende Modification kann durch Krystallisation von Salzen derselben (bei Säuren namentlich der Cinchoninsalze) bewirkt werden, wie das an der inactiven Traubensäure, Aepfelsäure und Mandelsäure ausgeführt worden ist. Sehr bemerkenswerth ist die Spaltbarkeit und Activirung durch verschiedene Pilze, wobei wie es scheint die eine active Modification durch den Lebensprocess des Pilzes zerstört wird. So entsteht aus Traubensäure Linksweinsäure, aus inactivem Amylalkohol (dargestellt aus activem Amylalkohol durch Kochen mit Natronlauge) Rechts-Amylalkohol; aus synthetischen inactiven Methylpropylcarbinol und Propylenglycol entstehen die linksdrehenden Modificationen. Aus der synthetischen inactiven Mandelsäure wird durch Einwirkung von Penicillium glaucum Rechtsmandelsäure, durch Schizomycetengährung aber Linksmandelsäure gebildet (Ber. **15**, 1505, **16**, 1568 u. 2721). Alle diese Beobachtungen bestätigen den Satz von Le Bel und van't Hoff, dass die asymmetrisch constituirten inactiven Kohlenstoffverbindungen in zwei entgegengesetzt active Modificationen spaltbar sind.

Specieller Theil.

Auf Grund der chemischen Verkettung der Kohlenstoffatome und des durch dieselbe bedingten Gasammtcharakters kann man die Kohlenstoffverbindungen in zwei Hauptklassen eintheilen: in die Klasse der **Fettverbindungen** und in die Klasse der **aromatischen Verbindungen.**

Die Bezeichnung der ersten Klasse leitet sich von den zu derselben gehörenden Fetten und Fettsäuren ab, welche zuerst näher bekannt waren; bezeichnender ist es, diese Körper **Sumpfgas-** oder **Methan-Derivate** zu nennen, da dieselben sich alle von dem Methan CH_4 deriviren lassen. Die Sumpfgasderivate zerfallen weiter in die gesättigten und die ungesättigten Verbindungen. In den erstern, welche man auch als Grenzverbindungen bezeichnet, sind die direct verbundenen vierwerthigen Kohlenstoffatome durch je eine Affinität mit einander verkettet (durch einfache Bindung); die Anzahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten von n Kohlenstoffatomen beträgt daher 2n + 2 (vergl. S. 25). Die allgemeine Formel der Grenzverbindungen ist C_nX_{2n+2}, wo X die Affinitäten der direct an Kohlenstoff gebundenen Elemente oder Gruppen bezeichnet. Die ungesättigten Verbindungen entstehen aus den gesättigten durch Austritt einer paaren Anzahl von mit Kohlenstoff gebundenen Affinitäten, und können umgekehrt wieder in letztere übergeführt werden. Je nach der Zahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten unterscheidet man die Reihen C_nX_{2n}, C_nX_{2n-2} etc. (v. S. 26).

Die aromatischen oder **Benzol-Verbindungen** enthalten alle eine aus 6 Kohlenstoffatomen bestehende Gruppe von besonderer Structur, deren einfachste Verbindung das Benzol C_6H_6 darstellt (s. S. 26). Es erklärt sich hieraus ihre Aehnlichkeit im Gesammtcharakter. Sie können nur ausnahmsweise durch directe synthetische Methoden aus den Methanderivaten dargestellt werden und sind gewöhnlich nicht in Grenzverbindungen C_nH_{2n+2} überführbar. Im Unterschied zu den Fettkörpern zeichnen sich die Benzolverbindungen durch ihre relativ grosse Beständigkeit aus. Sie sind meist reactions-

fähiger, geben namentlich leicht Nitrosubstitutionsproducte und bilden verschiedenartige Derivate, zu welchen die Fettkörper nicht befähigt sind.

Gleichsam als Uebergangsglieder von den, offene Kohlenstoffketten enthaltenden, Methanderivaten zu den Benzolverbindungen, stellen sich die erst in neuester Zeit entdeckten Trimethylen- und Tetramethylenderivate dar (v. S. 27), an welche letztere sich die Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolverbindungen anreihen.

I. Klasse.

Fettkörper oder Methanderivate.

Kohlenwasserstoffe.

In den Kohlenwasserstoffen stellt sich die verschiedene Art der Verkettung der Kohlenstoffatome am einfachsten und deutlichsten dar. Sie können als die Stammsubstanzen aller anderen Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden, welche sich aus ihnen durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch verschiedene Elemente und Gruppen darstellen lassen.

Die einfachen Grundzüge der Verkettung der Kohlenstoffatome sind in der Einleitung dargelegt. In Folge der durch alle Thatsachen bestätigten Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs (s. S. 22) sind von den ersten drei Gliedern der Grenzreihe C_nH_{2n+2}: CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 oder

CH_4	$CH_3{-}CH_3$	$CH_3{-}CH_2{-}CH_3$
Methan	Aethan	Propan

keine Isomeren möglich. Für das vierte Glied C_4H_{10} existiren zwei Structurfälle:

$$\underset{\text{Normales Butan}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Trimethylmethan.}}{CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}}$$

Für das fünfte Glied, das Pentan C_5H_{12}, sind drei Isomere möglich:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Normales Pentan

$CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2.CH_3 \end{cases}$ und
Dimethyl-aethylmethan.

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ Tetramethylmethan.

Das sechste Glied, das Hexan C_6H_{14}, existirt in 5 Isomeren (s. S. 58). In Betreff der verschiedenen Formulirung dieser Kohlenwasserstoffe s. S. 54.

Bildung der Kohlenwasserstoffe. Die höhern Grenzkohlenwasserstoffe können aus dem Methan CH_4 durch einfache synthetische Reactionen stufenweise aufgebaut werden, während sie aus den Elementen direct nicht zu erhalten sind. Das Methan selbst kann synthetisch aus Schwefelkohlenstoff CS_2 (welcher durch directe Verbindung von Kohle und Schwefel beim Erhitzen entsteht) gewonnen werden, indem man letzteren in Dampfform mit Schwefelwasserstoff gemengt über glühendes Kupfer leitet:

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S,$$

oder mit Jodphosphonium PH_4J erhitzt; ferner kann der Schwefelkohlenstoff durch Einwirkung von Chlor in Chlorkohlenstoff CCl_4 und dann mittelst nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam und Wasser) in Methan übergeführt werden:

$$CCl_4 + 4H_2 = CH_4 + 4HCl.$$

Die directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff ist nur bei der Erzeugung eines electrischen Flammenbogens zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtet worden; es bildet sich hierbei Acetylen C_2H_2, welches weiter durch Vereinigung mit Wasserstoff (bei Gegenwart von Platinschwarz) in Aethylen C_2H_4 und Aethan C_2H_6 übergeführt werden kann.

Eine allgemeine Bildungsweise der Kohlenwasserstoffe besteht in der trockenen Destillation von complicirteren Kohlenstoffverbindungen, namentlich von Holz, Braunkohle und Steinkohle. Auch die Kohlenwasserstoffe vermögen unter dem Einfluss hoher Temperaturen, so beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren, sich zu complicirteren Körpern zu condensiren, wobei freier Wasserstoff ausgeschieden wird. So entstehen aus dem Methan CH_4 die Körper: C_2H_6, C_2H_4, C_6H_6 (Benzol), $C_{10}H_8$ (Naphtalin) und andere.

Bemerkenswerth ist ferner die Bildung der Kohlenwasserstoffe, namentlich der Grenzreihe, bei der Einwirkung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, wie auch von Wasserdampf auf Kohleneisen.

---

1. Grenzkohlenwasserstoffe oder Aethane C_nH_{2n+2}.

CH_4	Methan	C_6H_{14}	Hexane
C_2H_6	Aethan	C_7H_{16}	Heptane
C_3H_8	Propan	C_8H_{18}	Octane
C_4H_{10}	Butane	C_9H_{20}	Nonane
C_5H_{12}	Pentane	$C_{10}H_{22}$	Decane etc. s. S. 59.

Eine Grenze für diese Kohlenwasserstoffe, wie überhaupt für die Zahl der sich aneinanderkettenden Kohlenstoffatome ist nicht bekannt.

Man bezeichnete früher diese Kohlenwasserstoffe als Wasserstoffverbindungen der entsprechenden einwerthigen Radicale oder Alkyle: CH_3 (Methyl), C_2H_5 (Aethyl), C_3H_7 (Propyl) etc. (S. 32), da sie anfangs aus den Verbindungen dieser Radicale mit andern Elementen oder Gruppen erhalten wurden. Daher die Benennungen Methylwasserstoff für Methan, Aethylwasserstoff für Aethan etc. Die zugänglichsten und zuerst bekannten Verbindungen der Alkyle C_nH_{2n+1} waren ihre Hydroxylderivate oder die Alkohole, wie $C_2H_5.OH$ Aethylalkohol, und deren Halogenaether.

Unter den Methoden, welche zur Ueberführung von Verbindungen der Alkyle C_nH_{2n+1} in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe dienen, sind folgende die wichtigsten:

1) Man behandelt die Alkylhaloïde $C_nH_{2n+1}Cl$ (welche leicht aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$ zu erhalten sind) mit nascirendem Wasserstoff, indem man Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam auf die in Alkohol gelöste Substanz einwirken lässt:

$$\underset{\text{Aethylchlorid}}{C_2H_5Cl} + H_2 = \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{C_2H_6} + HCl$$

2) Man zersetzt die Zinkverbindungen der Alkyle mit Wasser oder die Quecksilberverbindungen mit Salzsäure — (vergl. Metallverbindungen der Alkoholradicale):

$$Zn{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5} + 2H_2O = 2C_2H_6 + Zn(OH)_2$$

Zinkaethyl Aethylwasserstoff.

Eine bequemere Darstellungsweise besteht in der Combinirung beider Methoden: man erhitzt die Jodide der Radicale mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150—180°.

3) Man unterwirft der trockenen Destillation ein Gemenge der Salze der Fettsäuren (der Carboxylverbindungen der Alkyle) mit Kali- oder Natronhydrat, oder besser mit Natronkalk:

$$CH_3.CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2$$

Natriumacetat Methylwasserstoff.

Aehnlich werden auch die zweibasischen Säuren zersetzt:

$$C_6H_{12}{<}^{CO_2Na}_{CO_2Na} + 2NaOH = C_6H_{14} + 2CO_3Na_2.$$

Von den nach diesen Methoden entstehenden Wasserstoffverbindungen der Radicale unterschied man die sog. freien Alkoholradicale, welche nach folgenden synthetischen Methoden erhalten werden:

1) Durch Einwirkung von Natrium (oder reducirtem Silber oder Kupfer) auf die Bromide oder Jodide der Alkoholradicale in aetherischer Lösung:

$$2C_2H_5J + Na_2 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} + 2NaJ$$

Diaethyl.

Aehnlich reagiren auch die Jodide mit den Zinkverbindungen der Alkyle:

$$2C_2H_5J + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}Zn = 2 \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} + ZnJ_2.$$

2) Durch electrolytische Zersetzung der Alkalisalze der Fettsäuren in conc. wässeriger Lösung; hierbei scheidet sich, ähnlich wie bei der Zersetzung der Mineralsalze, am negativen Pole das Alkalimetall aus, welches das Wasser unter Wasserstoffausscheidung zersetzt, während am positiven Pol die Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd auftreten:

$$2CH_3.CO_2K = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2CO_2 + K_2$$

Essigsaures Kalium Dimethyl.

Beide synthetische Methoden verlaufen in analoger Weise,

wenn man ein Gemenge der Jodide zweier verschiedener Alkoholradicale, oder der Salze zweier verschiedener Säuren anwendet:

$$CH_3J + C_3H_7J + Na_2 = \begin{array}{c}CH_3\\|\\C_3H_7\end{array} + 2NaJ$$

Methylpropyl.

$$C_2H_5.CO_2K + C_3H_7.CO_2K = \begin{array}{c}C_2H_5\\|\\C_3H_7\end{array} + 2CO_2 + K_2$$

Aethylpropyl.

Wir wissen jetzt, dass die nach diesen verschiedenen Methoden erhaltenen Kohlenwasserstoffe gleicher Zusammensetzung und gleicher Structur identisch sind. Dimethyl ist identisch mit Aethylwasserstoff (Aethan); Diaethyl identisch mit Methylpropyl oder mit Butylwasserstoff (Butan). Es ergiebt sich dies leicht aus der Betrachtung der Structurformeln. So lässt sich das normale Butan

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

auffassen als Butylwasserstoff $C_4H_9.H$, oder als Diaethyl $\begin{array}{c}C_2H_5\\|\\C_2H_5\end{array}$ oder als Methylpropyl $\begin{array}{l}CH_3\\|\\CH_2.CH_2.CH_3\end{array}$.

Das Isobutan $CH_3{-}CH\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{array}$

lässt sich auffassen als Isobutylwasserstoff $H.CH_2{-}CH\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{array}$, oder als Methylisopropyl $\begin{array}{l}CH_3\\|\\CH(CH_3)_2\end{array}$, oder als Trimethylmethan $CH(CH_3)_3$, u. s. w. Man kann somit die verschiedenen Synthesen eines gegebenen Kohlenwasserstoffs aus seiner Structurformel ableiten.

Unter anderen synthetischen Methoden sei hier noch diejenige zur Darstellung quaternärer Kohlenwasserstoffe (S. 24) erwähnt, welche in der Einwirkung der Zinkalkyle auf sogen. Acetonchlorid und ähnlich constituirte Körper besteht:

$$\begin{array}{l}CH_3\diagdown\\CH_3\diagup\end{array}CCl_2 + Zn\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{array} = \begin{array}{l}CH_3\diagdown\\CH_3\diagup\end{array}C\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{array} + ZnCl_2$$

Acetonchlorid Zinkmethyl Tetramethylmethan.

Die Grenzkohlenwasserstoffe bilden sich bei der trockenen

Destillation von Holz, Torf, bituminösem Schiefer, Braunkohle und Steinkohle, namentlich der wasserstoffreichen Boghead- und Cannelkohle; sie finden sich daher im Leuchtgas und in den leichten Theerölen. Fertig gebildet finden sie sich im Petroleum, welches fast ausschliesslich aus ihnen besteht und alle, vom Methan bis zu den höchsten enthält.

Die niedrigsten Glieder, bis zum Butan, sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase, die in Alkohol und Aether löslich sind. Die mittleren stellen farblose Flüssigkeiten dar, von schwachem charakteristischem Geruch, die in Wasser unlöslich sind, mit Alkohol und Aether aber sich mischen. Die höheren Glieder endlich sind feste krystallinische Körper (Paraffine), die in Alkohol, leichter in Aether löslich sind. Die specif. Gewichte der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe nehmen mit den Moleculargewichten zu, sind aber stets geringer als das des Wassers. Ebenso steigen die Siedepunkte mit den Moleculargewichten, und zwar beträgt die Differenz für den Unterschied von CH_2, bei gleicher Structur der Homologen, anfangs gegen 30^0, später bei den höhern Gliedern $25—13^0$ (s. S. 59). Unter den Isomeren besitzen die von normaler Structur (S. 23) die höchsten Siedepunkte; am niedrigsten sieden die quaternären Kohlenwasserstoffe. Als allgemeines Gesetz lässt sich angeben, dass mit der Anhäufung von Methylgruppen im Molecül die Siedepunkte isomerer Körper erniedrigt werden.

Die Grenzkohlenwasserstoffe sind in keiner Weise fähig, weitere Affinitäten zu binden; sie werden daher weder von Brom noch Schwefelsäure absorbirt, wodurch sie leicht von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen unterschieden und getrennt werden können. Ueberhaupt sind sie nur wenig reactionsfähig und sehr beständig; daher auch ihre Bezeichnung als Paraffine (von *parum affinis*). Durch rauchende Salpetersäure, wie auch durch Chromsäure werden sie in der Kälte fast gar nicht angegriffen; beim Erhitzen aber verbrennen sie meist direkt zu Kohlendioxyd und Wasser. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom bilden sie Substitutionsproducte (s. S. 75):

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl.$$

Vermittelst dieser Produkte können sie dann leicht in andere Derivate übergeführt werden.

---

1) **Methan** CH_4 (Methylwasserstoff) bildet sich bei der Verwesung organischer Substanzen und entwickelt sich daher in Sümpfen (Sumpfgas) und in Kohlengruben (Grubengas), in denen es mit Luft gemengt die schlagenden Wetter bildet. In einigen Gegenden, so bei Baku im Kaukasus und in den Petroleumdistricten Amerikas, entströmt es in grossen Mengen der Erde. Auch im Leuchtgas ist es in beträchtlicher Menge enthalten.

Die Synthese des Methans aus CS_2 und CCl_4 wurde S. 51 erwähnt. Am bequemsten erhält man es durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit 2 Th. Natronkalk in einer gläsernen Retorte: $CH_3.CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2$.

Das Methan ist ein farbloses, geruchloses Gas, das durch starken Druck und Kälte verdichtet werden kann; die Gasdichte beträgt 8 (oder 0,5598, Luft = 1). In Wasser ist es nur wenig löslich, leichter in Alkohol. Es brennt mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme und bildet mit Luft explodirbare Gemenge:

$$\underset{\text{1 Volum}}{CH_4} + \underset{\text{2 Volum}}{2O_2} = \underset{\text{1 Volum}}{CO_2} + \underset{\text{2 Volum.}}{2H_2O.}$$

Bei andauerndem Durchleiten electrischer Funken wird es in Kohle und Wasserstoff zersetzt. Mit 2 Vol. Chlor gemengt explodirt es im directen Sonnenlicht unter Ausscheidung von Kohle ($CH_4 + 2Cl_2 = C + 4HCl$); in zerstreutem Licht bilden sich die Substitutionsproducte CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4.

2) **Aethan** C_2H_6 (Aethylwasserstoff, Dimethyl) ist ein farb- und geruchloses Gas, das sich bei 4° unter dem Druck von 46 Atm. verdichtet. Seine Bildungsweisen aus C_2H_5J, $(C_2H_5)_2Zn$, ferner aus CH_3J und $CH_3.CO_2K$ entsprechen den angegebenen allgemeinen Methoden.

Zur Darstellung von Aethan zersetzt man Zinkaethyl mit Wasser. Bequemer erhält man es durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Baryumhyperoxyd:

$$2(C_2H_3O)_2O + BaO_2 = C_2H_6 + (C_2H_3O_2)_2Ba + 2CO_2.$$

Die aus ihren Derivaten erschlossene Identität der nach den verschiedenen Verfahren dargestellten Aethane wird auch durch ihre gleiche Verbrennungswärme bestätigt (Ber. 14, 501).

In Wasser ist das Aethan fast unlöslich; Alkohol löst gegen 1,5 Volume. Mit dem gleichen Volum Chlor gemengt bildet es im zerstreuten Licht Chloraethan C_2H_5Cl; bei überschüssigem Chlor entstehen höhere Substitutionsproducte.

3) **Propan** C_3H_8, Methylaethyl, findet sich im rohen Petroleum gelöst und wird am bequemsten durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die beiden Jodpropane C_3H_7J erhalten. Es ist ein Gas, das unter 17° flüssig wird. Alkohol löst gegen 6 Volume.

4) **Butane** C_4H_{10} (Quartane). Nach den Regeln der chemischen Structur entsprechen dieser Formel zwei Isomere:

1) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$	2) $CH_3{-}CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$
Normales Butan	Trimethylmethan.

1) Das normale Butan (oder Diaethyl, oder Methylpropyl, S. 54) kommt im rohen Petroleum vor und wird synthetisch durch Einwirkung von Zink oder Na auf Aethyljodid C_2H_5J erhalten. Es condensirt sich unter 0° zu einer Flüssigkeit, die bei + 1° siedet.

2) Das Trimethylmethan oder Methylisopropyl, auch Isobutan genannt, ist aus dem Jodid des tertiären Butylalkohols $(CH_3)_3CJ$ durch Einwirkung von Zink und Salzsäure erhalten worden. Es wird erst bei —17° flüssig.

5) **Pentane** C_5H_{12}. Es sind deren 3 Isomere möglich:

1) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$	2) $CH_3{-}CH_2{-}CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$
Normales Pentan Siedp. 38°.	Dimethyl-aethylmethan Siedp. 30°.

3) $^{CH_3}_{CH_3}{>}C{<}^{CH_3}_{CH_3}$

Tetramethylmethan.
Siedp. 10°.

1) Das normale Pentan findet sich im Petroleum und im leichten Theeröl der Cannelkohle, ist aber noch nicht synthetisch erhalten worden. Es ist eine bei 37—39° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,626 bei 17°.

2) Das Isopentan ist ebenfalls im Petroleum enthalten und wird aus dem Jodid des Gährungs-Amylalkohols erhalten. Eine bei 30° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,638 bei 14°.

3) Das Tetramethylmethan (quaternäres Pentan) wird durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Jodid des tertiären Butylalkohols $(CH_3)_3CJ$ oder auf das sog. Acetonchlorid $^{CH_3}_{CH_3}{>}CCl_2$ erhalten (vergl. S. 54). Es ist eine bei 9,5° siedende Flüssigkeit, welche bei —20° zu einer weissen Masse erstarrt. Die Anhäufung von Methylgruppen erniedrigt stets den Siedepunkt, bewirkt aber

auch das leichtere Uebergehen in den festen Zustand — erhöht den Schmelzpunkt.

6) **Hexane** C_6H_{14}. Es sind deren fünf Isomere möglich:

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Normales Hexan
Dipropyl, Siedp. 71°

2) $CH_3-CH_2-CH_2-CH<{CH_3 \atop CH_3}$
Propyl-dimethyl-methan
Propyl-isopropyl, Siedp. 62°

3) ${CH_3 \atop CH_3}>CH-CH<{CH_3 \atop CH_3}$
Diisopropyl, Siedp. 58°

4) $CH_3.CH<{CH_2-CH_3 \atop CH_2-CH_3}$
Methyl-diaethyl-methan

5) ${CH_3 \atop CH_3}>C<{CH_2-CH_3 \atop CH_3}$
Trimethyl-aethylmethan, Siedp. 43—48°,

von denen 4 Isomere näher bekannt sind. Unter ihnen sei das normale Hexan erwähnt, welches sich im Petroleum findet und künstlich durch Einwirkung von Natrium auf normales Propyljodid $CH_3.CH_2.CH_2J$, durch Destillation von Korksäure mit Baryumoxyd (S. 53), ferner aus Hexyljodid $C_6H_{13}J$ (aus Mannit) mittelst nasc. Wasserstoff erhalten worden ist. Es siedet bei 71,5° und hat das specif. Gew. 0,663 bei 17°.

7) **Heptane** C_7H_{16}. Von den 9 möglichen Isomeren dieser Formel sind 4 bekannt.

Das normale Heptan $CH_3-(CH_2)_5-CH_3$ ist im Petroleum und im Theeröl der Cannelkohle enthalten und bildet zugleich mit Octan den Hauptbestandtheil des käuflichen Ligroins (S. 61). Es entsteht bei der Destillation der Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ mit Baryumoxyd. Siedet bei 99°; sp. Gew. 0,6967 bei 19°.

8) **Octane** C_8H_{18}. Von den 18 möglichen Isomeren sind 2 bekannt. Das normale Octan findet sich im Petroleum und entsteht aus normalem Butyljodid C_4H_9J mit Natrium (daher Dibutyl), ferner aus Sebacylsäure $C_{10}H_{18}O_4$ und aus Octyljodid $C_8H_{17}J$. Es siedet bei 125°; spec. Gewicht 0,718 bei 0°.

Die höheren Homologen finden sich im Petroleum und in Theerölen, können aber nicht ganz rein durch fractionirte Destillation abgeschieden werden. Verschiedene Isomere sind nach den gew. Methoden erhalten worden. Eine Reihe der normalen Paraffine ist in ganz reinem Zustande durch Reduction der entsprechenden Säuren $C_nH_{2n}O_2$, Ketone $C_nH_{2n}O$ und Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (von normaler Structur) dargestellt worden. Die Reduction der Säuren zu Paraffinen erfolgt beim directen Erhitzen derselben mit conc. HJ-Säure und amorphem Phosphor auf 200—250°; die Ketone müssen zunächst mittelst PCl_5 in die Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$, die Alkohole in die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ und die Alkylene C_nH_{2n} übergeführt werden. Es sind so folgende normale Paraffine erhalten worden (F. Krafft, Ber. **15**, 1687 u. 1711, **16**, 1714):

		Schmelzp.		Siedetemper.	Specif. Gew.*)
Nonan	C_9H_{20}	-51^0		$149,5^0$	0,7330
Decan	$C_{10}H_{22}$	-32^0	bei 760 mm Druck	173^0	0,7456
Undecan	$C_{11}H_{24}$	$-26,5^0$		$194,5^0$	0,7745
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	-12^0		214^0	0,773
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	$-6,2^0$		234^0	0,775
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	$+4,5^0$		$252,5^0$	0,775
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	$+10^0$		$270,5^0$	0,775
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	$+18^0$		$287,5^0$	0,775
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	$+22,5^0$		303^0	0,776
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	$+28^0$		317^0	0,776
Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	$+32^0$		330^0	0,777
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	$+36,7^0$	bei 15 mm Druck	205^0	0,777
Heneicosan	$C_{21}H_{44}$	$+40,4^0$		215^0	0,778
Docosan	$C_{22}H_{46}$	$+44,4^0$		$224,5^0$	0,778
Tricosan	$C_{23}H_{48}$	$+47,7^0$		234^0	0,778
Tetracosan	$C_{24}H_{50}$	$+51,1^0$		243^0	0,778
Heptacosan	$C_{27}H_{56}$	$+59,5^0$		270^0	0,779
Hentriacontan	$C_{31}H_{64}$	$+68,1^0$		302^0	0,780
Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	$+74,7^0$		331^0	0,781

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die höheren normalen Paraffine, vom Hexadecan $C_{16}H_{34}$ an, bei gew. Temperatur feste Körper; aus Alkohol oder Aether können sie leicht krystallisirt werden. Sehr bemerkenswerth ist, dass die specif. Gewichte der höheren Glieder bei ihrer Schmelztemperatur sehr nahe gleich sind, mithin die Molecularvolumen den Moleculargewichten nahezu proportional sind (Ber. 15, 1719).

Die Grenzkohlenwasserstoffe, namentlich die höhern Glieder, sind im Petroleum und in den durch Destillation von Torf, Braunkohle, Steinkohle entstehenden Theerölen enthalten. Um sie in reinem Zustande abzuscheiden, behandelt man das rohe Petroleum oder die leichten Theeröle mit conc. Schwefelsäure, welche die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie C_nH_{2n} und die der Benzolreihe (im Theeröl), auflöst und andere organische Substanzen zerstört. Das abgeschiedene Oel wird weiter mit rauchender Salpetersäure und mit Natronlauge behandelt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und über metallischem Natrium fractionirt. Man erhält so eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen. Aus

*) Die spec. Gewichte gelten für die flüssigen Körper bei der Schmelztemperatur (für Nonan u. Decan bei 0°).

der von 0° bis gegen 130° siedenden Fraction des amerikanischen Petroleums sind 2 Reihen von Kohlenwasserstoffen abgeschieden worden, von denen die der ersten Reihe normale Structur besitzen:

C_4H_{10}	0°	—	—
C_5H_{12}	38°	C_5H_{12}	30°
C_6H_{14}	71°	C_6H_{14}	61°
C_7H_{16}	99°	C_7H_{16}	91°
C_8H_{18}	125°	C_8H_{18}	118°

Die aus den höheren Fractionen abgeschiedenen Glieder C_9H_{20} bis $C_{16}H_{34}$ (bei 270° siedend) sind nicht ganz rein erhalten worden.

Das Petroleum oder Steinöl (Naphta) ist wahrscheinlich das Product einer durch die Erdwärme bewirkten trockenen Destillation von Kohlenlagern, vielleicht aber auch durch Einwirkung von Wasserdampf auf Kohleneisen entstanden. Es findet sich in der oberen Erdschicht sehr verbreitet — so in Italien, Ungarn, Galizien, und in sehr bedeutenden Mengen in der Krim und im Kaukasus (an der Küste des Caspischen Meeres). Sein Vorkommen im Elsass und im Hannoverschen scheint nur ein beschränktes zu sein. In besonders grosser Menge wird es vermittelst Bohrlöcher in Nordamerika (in Pensylvanien und Canada) gewonnen. Im rohen Zustande bildet es eine dicke, ölige Flüssigkeit von brauner Farbe mit grünlichem Reflex. An der Luft verliert es die flüchtigeren Bestandtheile, wird dick und bildet zuletzt den Asphalt. Die verschiedenen Petroleumarten weisen grosse Verschiedenheiten auf; ihre nähere Untersuchung ist erst in letzter Zeit in Angriff genommen worden.

Das amerikanische Petroleum besteht fast ausschliesslich aus Grenzkohlenwasserstoffen, scheint aber auch in geringer Menge einige Benzolkohlenwasserstoffe zu enthalten. Im rohen Zustande besitzt es ein specif. Gew. von 0,8—0,92 und destillirt von 30—360° und höher über. Durch fractionirte Destillation werden aus ihm verschiedene technisch verwerthbare Producte gewonnen: Petroleumaether mit dem sp. Gewicht 0,665—0,67, destillirt gegen 50—60° und besteht aus Pentan und Hexan; Petroleumbenzin, nicht mit dem Benzol des Steinkohlentheers zu verwechseln,

hat ein sp. Gewicht von 0,68—0,72, destillirt gegen 70—90° und besteht aus Hexan und Heptan; Ligroïn von 90—120° siedend, besteht wesentlich aus Heptan und Octan; Brennpetroleum oder raffinirtes Petroleum, auch Kerosin genannt, siedet von 150—300° und zeigt ein specif. Gewicht von 0,78—0,82. Die höher siedenden Fractionen finden als Schmieröle (Vulcanöl, lubricating oil) Anwendung; in geringer Menge werden aus ihnen auch Vaseline und Paraffine (s. unten) gewonnen.

Das kaukasische Petroleum (aus Baku) hat ein höheres specif. Gewicht als das amerikanische, enthält weit weniger leicht flüchtige Bestandtheile und beginnt erst gegen 150° zu destilliren. Durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure lassen sich aus ihm gegen 10% Benzolkohlenwasserstoffe (Isomere des Cumols C_9H_{12} und Cymols $C_{10}H_{14}$) ausziehen. Der Rückstand besteht fast ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, welche nach Beilstein Wasserstoffadditionsproducte der Benzolkohlenwasserstoffe (wie Hexahydroxylol C_8H_{16} — s. diese), nach Markownikoff aber ganz eigenthümliche, als Naphtene bezeichnete Kohlenwasserstoffe darstellen (Ber. **16**, 1873). Das galizische Petroleum scheint seiner Zusammensetzung nach zwischen dem amerikanischen und dem bakuschen zu stehen (Ann. **220**, 188).

Ganz ähnliche Producte wie aus dem amerikanischen Petroleum werden aus dem Theeröle abgeschieden, welches durch trockene Destillation von Cannelkohle (in Schottland) und von Schwefelkohle (in der Provinz Sachsen) gewonnen wird; die aus letzteren erhaltenen Brennöle führen meist den Namen Photogen und Solaröl. Ausser den flüssigen Kohlenwasserstoffen finden sich in diesen Theerölen grosse Mengen von festen Paraffinen.

Unter dem Namen Paraffin bezeichnet man gewöhnlich die höchstsiedenden (über 300°) festen Kohlenwasserstoffe, welche durch Destillation des aus Torf, Braunkohle und bituminösem Schiefer gewonnenen Theeres erhalten werden. In geringer Menge finden sie sich im amerikanischen Petroleum, in beträchtlicher Menge im Petroleum von Baku. In freiem festem Zustande bilden sie die Erdwachsarten, Ozokerit (in Galizien und Rumänien), Neftigil (in Baku). Zur Reinigung werden die Rohparaffine mit conc. Schwefelsäure, welche die harzigen Bestandtheile zerstört, behandelt und dann nochmals destillirt. Direct, ohne Destillation, ge-

bleichter Ozokerit führt den Namen **Ceresin** und dient als Ersatz des Bienenwachses. Leichtflüssige Paraffine, zwischen 30—40° schmelzend, werden **Vaseline** genannt und finden als Salbenkörper Anwendung.

In reinem Zustande bilden die Paraffine eine weisse, durchscheinende, blätterig krystallinische Masse, die in Aether und heissem Alkohol löslich ist. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Paraffinarten liegt zwischen 45° und 70°. Sie bestehen hauptsächlich aus einem Gemenge von über 300° siedenden Grenzkohlenwasserstoffen, scheinen aber auch Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} zu enthalten. In chemischer Beziehung ist das Paraffin äusserst beständig und wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Bei der Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Paraffin entstehen Substitutionsproducte.

Aus einem bei 52—54° schmelzenden Handelsparaffin sind durch fractionirte Destillation und Krystallisation die Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{30}$, $C_{26}H_{34}$ und $C_{28}H_{58}$ abgeschieden und als identisch mit den künstlich dargestellten Normalparaffinen (S. 59) erwiesen worden.

Der kaukasische Ozokerit besteht hauptsächlich aus einem bei 79° schmelzenden Kohlenwasserstoff (Leken genannt) von der Zusammensetzung C_nH_{2n+2} oder C_nH_{2n} (Ber. **16**,1548).

---

2) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}
Alkylene oder Olefine.

C_2H_4	Aethylen	C_6H_{12}	Hexylene
C_3H_6	Propylen	C_7H_{14}	Heptylene
C_4H_8	Butylene	$C_{16}H_{32}$	Ceten
C_5H_{10}	Amylene	$C_{30}H_{60}$	Melen.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von den Grenzkohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2H. Ihre allgemeine Structur ist eine derartige, dass zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch je zwei Affinitätseinheiten mit einander verbunden sind — durch doppelte Bindung (vergl. S. 27):

$CH_2{=}CH_2$ Aethylen $CH_3{-}CH{=}CH_2$ Propylen.

Für das dritte Glied sind 3 Structurfälle möglich:

1) $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ Butylen 2) $CH_3-CH=CH-CH_3$ Isobutylen.

3) $CH_2=C\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ Pseudobutylen.

Von der Formel C_5H_{10} sind fünf Isomere möglich u. s. w.*).

Die wichtigsten allgemeinen Methoden zur Bildung dieser Kohlenwasserstoffe sind folgende:

1) Man destillirt die einwerthigen Alkohole $C_nH_{2n+1}.OH$ mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink, und Phosphorsäure- oder Borsäure-anhydrid, wobei denselben 1 Mol. Wasser entzogen wird:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} - H_2O = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Besonders leicht zerfallen die secundären und tertiären Alkohole. Die höheren Alkohole, welche nicht unzersetzt flüchtig sind, erleiden eine derartige Zersetzung schon beim Erhitzen; so entsteht beim Destilliren des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$ Ceten $C_{16}H_{32}$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole entstehen zuerst als intermediäre Producte saure Ester der Schwefelsäure — die sog. Aetherschwefelsäuren (siehe diese), welche beim Erhitzen in Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zerfallen:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{SO_2\begin{smallmatrix}O.C_2H_5\\OH\end{smallmatrix}} = SO_4H_2 + \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Die höheren Olefine können aus den entsprechenden Alkoholen durch Destillation ihrer mit den höheren Fettsäuren gebildeten Ester gewonnen werden, wobei letztere in Olefin und Säure zerfallen (Ber. 16, 3018):

$$\underset{\text{Palmitinsäure-Dodecylaether}}{C_{16}H_{31}O.O.C_{12}H_{25}} = \underset{\text{Palmitins.}}{C_{16}H_{31}O.OH} + \underset{\text{Dodecylen.}}{C_{12}H_{24}}$$

2) Man erwärmt die aus den Alkoholen leicht zu erhaltenden Halogenderivate $C_nH_{2n+1}Cl$ mit alkoholischer Kalioder Natronlösung:

---

*) Hierbei wird von den ringförmigen Atomverkettungen, wie im Trimethylen C_3H_6 und Tetramethylen C_4H_8 (s. S. 27), abstrahirt. Dieselben besitzen andere Eigenschaften als die Alkylene, bilden gleichsam einen Uebergang zu der ringförmigen Atomverkettung des Benzols, und werden daher gesondert nach den Fettkörpern abgehandelt werden.

$$\underset{\text{Aethylbromid}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}} + KOH = \underset{\text{Aethylen.}}{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}} + KBr + H_2O$$

Auch bei dieser Reaction zerfallen die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Haloïdderivate (namentlich die Jodide) besonders leicht. Eine gleiche Umwandlung findet auch beim Erhitzen mit Bleioxyd statt (Ber. **11**, 414).

3) Man unterwirft der Electrolyse ein Alkalisalz der zweibasischen Säuren (vergl. S. 53):

$$\underset{\text{Bernsteins. Kalium}}{\begin{matrix} CH_2\text{–}CO_2K \\ | \\ CH_2\text{–}CO_2K \end{matrix}} = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2CO_2 + K_2;$$

die Reaction ist ganz der Bildung der Dialkyle aus den einbasischen Fettsäuren analog (s. S. 54).

4) Ferner entstehen die Olefine beim Erhitzen einiger Dihalogen-Verbindungen $C_nH_{2n}X_2$ mit Natrium:

$$\underset{\text{Aethylenchlorid}}{\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}} + Na_2 = \underset{\text{Aethylen.}}{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}} + 2NaCl.$$

Synthetisch können die Olefine nach ähnlichen Methoden dargestellt werden, wie die Grenzkohlenwasserstoffe (s. S. 52).

Bemerkenswerth ist die Bildung von höheren Alkylenen bei der Zusammenwirkung der niederen Glieder mit tertiären Alkoholen oder Alkyljodiden. So entsteht aus tertiärem Butylalkohol und Isobutylen, unter Mitwirkung von Zinkchlorid oder Schwefelsäure, Isodibutylen (Ann. **189**, 65):

$$(CH_3)_3C.OH + CH_2{:}C(CH_3)_2 = \underset{\text{Isodibutylen.}}{(CH_3)_3C.CH{:}C(CH_3)_2} + H_2O$$

In analoger Weise entsteht beim Erhitzen von β-Isoamylen (S. 69) mit Methyljodid und Bleioxyd Tetramethylaethylen (Ber. **16**, 398):

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_3 + CH_3J = (CH_3)_2C{:}C(CH_3)_2 + HJ.$$

Schliesslich entstehen die Olefine, neben den Grenzkohlenwasserstoffen, bei der trockenen Destillation vieler complicirter Kohlenstoffverbindungen und sind daher im Leuchtgas und in den Theerölen enthalten.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Olefine den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich; die niederen sind Gase, die mittleren aetherische Flüssigkeiten, während die

höheren (von $C_{16}H_{32}$ an) feste Körper bilden. Ihre Siedepunkte liegen meistens um einige Grad höher als die der entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe.

Als ungesättigte Verbindungen vermögen die Olefine direct zwei einwerthige Atome oder Gruppen zu binden, wobei die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergeht. So verbinden sie sich direct mit Chlor, Brom und Jod:

$$\begin{array}{c}CH_2\\ \| \\ CH_2\end{array} + Br_2 = \begin{array}{c}CH_2Br\\ | \\ CH_2Br\end{array}$$

zu ölartigen Flüssigkeiten; daher auch die Bezeichnung des Aethylens als ölbildendes Gas und der ganzen Reihe als Olefine. Mit Brom reagiren die flüssigen Olefine äusserst heftig; man muss sie daher stark abkühlen und mit Aether verdünnen.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie absorbirt, unter Bildung von Aetherschwefelsäuren:

$$C_2H_4 + SO_4H_2 = SO_2\begin{array}{l}\nearrow O.C_2H_5\\ \searrow OH\end{array}$$

Die Absorption findet häufig nur bei höherer Temperatur statt.

Ebenso vereinigen sie sich direct mit HCl, HBr und besonders leicht mit HJ (vergl. S. 76).

Mit wässeriger unterchloriger Säure bilden sie die sogenannten Chlorhydrine:

$$\begin{array}{c}CH_2\\ \| \\ CH_2\end{array} + ClOH = \begin{array}{l}CH_2Cl\\ | \\ CH_2.OH\end{array}$$

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure, oder Natriumamalgam) können sie in die Grenzkohlenwasserstoffe übergeführt werden:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6.$$

Aehnlich wirkt auch concentrirte Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen, namentlich bei Gegenwart von Phosphor; das zuerst gebildete Jodid wird durch ein zweites Mol. HJ reducirt:

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J \text{ und}$$
$$C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2.$$

Polymerisation der Olefine. Durch Einwirkung von etwas verdünnter Schwefelsäure, von Chlorzink, Fluorbor und anderen Substanzen erleiden viele Olefine schon bei mittlerer Temperatur eine Polymerisirung durch Verkettung mehrerer

Molecüle. So entstehen aus dem Isoamylen C_5H_{10}: Diisoamylen $C_{10}H_{20}$, Triisoamylen $C_{15}H_{30}$ etc. Aehnlich verhalten sich auch Propylen und Butylen; dagegen wird Aethylen weder durch Schwefelsäure noch Fluorbor condensirt. Die hierbei entstehenden Polymeren verhalten sich wie ungesättigte Verbindungen und vermögen direct 2 Affinitäten zu binden.

Die Art und Weise der Verkettung der Kohlenstoffatome bei der Polymerisation ist wahrscheinlich durch die verschiedene Structur der Alkylene beeinflusst. Die Bildung und Structur des aus dem Isobutylen unter dem Einfluss von Schwefelsäure entstehenden Isodibutylen entspricht den Formeln

$$\underbrace{(CH_3)_2C{:}CH_2 + CH_2{:}C(CH_3)_2}_{\text{2 Mol. Isobutylen}} = \underbrace{(CH_3)_3C.CH{:}C(CH_3)_2}_{\text{Isodibutylen}};$$

es entsteht hiebei wahrscheinlich als Zwischenproduct tertiärer Butylalkohol, welcher sich dann mit einem zweiten Molecül Isobutylen zu Isodibutylen condensirt (vergl. S. 64).

Während das Aethylen nicht verändert wird, polymerisiren sich seine Substitutionsproducte meist sehr leicht (s. S. 82).

Durch Kaliumpermanganat- und Chromsäurelösung werden die Olefine oxydirt, und zwar in der Weise, dass zuerst eine Spaltung der Molecüle am Orte der doppelten Bindung stattfindet (Ann. 197, 225) und die beiden Componenten weiter zu Säuren oder Ketonen oxydirt werden. So entsteht aus dem Butylen $CH_3.CH_2.CH{:}CH_2$ Propionsäure und Ameisensäure, aus dem Tetramethylaethylen $(CH_3)_2C{:}C(CH_3)_2$ aber 2 Molecüle Aceton $(CH_3)_2CO$.

Das erste Glied der Reihe C_nH_{2n}, das **Methylen** CH_2, ist nicht existenzfähig; bei allen Reactionen, wo seine Bildung zu erwarten wäre, so bei der Einwirkung von Kupfer auf Methylenjodid CH_2J_2, entsteht nicht freies Methylen, sondern die Polymeren: Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6 etc.

1) **Aethylen** C_2H_4 (ölbildendes Gas) entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und findet sich daher im Leuchtgas (gegen 6 %). Man erhält es am besten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol.

Man mengt 1 Volum 80 % Alkohols mit 6 Vol. englischer Schwefelsäure, lässt das Gemenge einige Zeit stehen und erhitzt dann in einem geräumigen Kolben auf dem Sandbade; Zusatz von Sand verhindert das lästige Aufschäumen. Das entwickelte Gas wird durch eine Waschflasche mit Kalilauge geleitet, um es von SO_2 und CO_2 zu befreien, und dann über Wasser aufgefangen (Ann. 192, 244).

Das Aethylen ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem süsslichen Geruch; sein specif. Gewicht beträgt 14 ($H = 1$). In Wasser ist es nur wenig löslich; Alkohol und Aether lösen gegen 2 Vol. Bei 0^0 wird es durch den Druck von 42 Atmosphären verflüssigt. Es siedet unter gew. Druck bei -105^0 und eignet sich zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen. Es brennt mit hellleuchtender Flamme, indem es anfangs in CH_4 und Kohle zerfällt. Auch in Chlorgas brennt es mit stark russender Flamme; ein Gemenge von Aethylen und Chlor brennt angezündet langsam ab. Mit Sauerstoff (3 Vol.) bildet es ein stark explosives Gemenge.

Es verbindet sich sehr leicht mit Chlor, Brom und Jod in alkoholischer Lösung. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von C_2H_5J absorbirt. Mit H_2 verbindet es sich unter der Einwirkung von Platinmohr zu C_2H_6 schon bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Schwefelsäure vereinigt es sich bei mitttlerer Temperatur nur bei andauerndem Schütteln; schnell und vollständig aber findet die Absorption bei $160-174^0$ statt. Kocht man die entstandene Lösung von Aethylschwefelsäure mit Wasser, so entsteht Alkohol. Mit übermangansaurem Kalium oxydirt, liefert es Oxalsäure und Ameisensäure; mit Chromsäure entsteht Aldehyd.

2) **Propylen** $C_3H_6 = CH_3.CH:CH_2$ entsteht aus vielen Substanzen, so aus Amylalkohol, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet. Man gewinnt es durch Erwärmen von Propyljodid und Isopropyljodid mit alkoholischem Kali:

$$C_3H_7J + KOH = C_3H_6 + KJ + H_2O;$$

oder durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) oder von Jodwasserstoff auf Allyljodid:

$$C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + J_2.$$

Darstellung. 1) Ein Gemenge von 80 Gr. Isopropyljodid, 50 Gr. 95% Alkohols und 50 Gr. KOH wird auf dem Wasserbade erwärmt; schon bei 40^0-50^0 entweicht ein gleichmässiger Strom von Propylen. 2) Man lässt eine Lösung von Allyljodid in Eisessig oder besser in Alkohol auf granulirtes Zink fliessen.

Das Propylen ist ein Gas, das durch starken Druck verflüssigt wird. Es verbindet sich direct mit den Halogenen und Halogenwasserstoffen. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung von Isopropylschwefelsäure und polymeren

Propylenen $(C_3H_6)_n$. Concentrirte HJ-Säure löst es unter Bildung von Isopropyljodid:

$$CH_3\text{–}CH\text{=}CH_2 + HJ = CH_3\text{–}CHJ\text{–}CH_3.$$

Isomer mit dem Propylen ist das Trimethylen C_3H_6, welches aus Trimethylenbromid (S. 89) mittelst Natrium erhalten worden ist. Im Unterschiede zum Propylen vereinigt es sich nur schwierig mit Brom (zu Trimethylenbromid) und mit HJ (zu Normalpropyljodid). Es scheint eine ringförmige Kohlenstoffkette zu enthalten (v. S. 27) und wird nebst seinen Derivaten gesondert nach den Fettkörpern abgehandelt werden.

3) **Butylene** C_4H_8. Der Theorie nach sind 3 Isomere möglich:

$CH_3.CH_2.CH{:}CH_2$	$CH_3.CH{:}CH.CH_3$	$(CH_3)_2C{:}CH_2$
α-Butylen	β-Butylen	Isobutylen.

1) α-Butylen, normales Butylen, entsteht aus normalem Butyljodid $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J$ mittelst alkoh. Kali; ferner aus Bromaethylen und Zinkaethyl:

$$2CH_2{:}CHBr + (C_2H_5)_2Zn = 2CH_2{:}CH.C_2H_5 + ZnBr_2.$$

Es verdichtet sich in der Kälte zu einer Flüssigkeit, die bei -5^0 siedet. Mit HJ-Säure verbindet es sich zu secundärem Butyljodid $CH_3.CH_2.CHJ.CH_3$; sein Bromid $C_4H_8Br_2$ siedet bei 66^0.

2) β-Butylen, Pseudobutylen, entsteht aus secundärem Butyljodid (s. oben) mit alkoh. Kali oder Quecksilbercyanid; ferner (neben Isobutylen) aus Isobutylalkohol, wobei eine moleculare Umlagerung stattfindet. Es siedet bei $+1^0$ und erstarrt in der Kälte. Mit HJ-Säure verbindet es sich wieder zu secundärem Butyljodid. Sein Bromid $C_4H_8Br_2$ siedet bei 159^0 und bildet mit alkohol. Kali das Crotonylen $CH_3.C{:}C.CH_3$ (S. 74).

3) Isobutylen entsteht aus Isobutyljodid $(CH_3)_2CH.CH_2J$ und Tertiärbutyljodid $(CH_3)_2CJ.CH_3$ mit alkoh. Kali; ferner aus Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$ beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder Schwefelsäure, wobei zugleich Pseudobutylen gebildet wird (Ber. **13**, 2395 u. 2404, **16**, 2284). Es siedet bei -6^0 und löst sich in Schwefelsäure (mit $^1/_2$ Th. Wasser verdünnt) zu Butylschwefelsäure, welche beim Kochen mit Wasser Trimethylcarbinol giebt. Durch conc. HJ-Säure wird es unter Bildung von Tertiärbutyljodid absorbirt. Sein Bromid siedet bei 149^0.

Erwärmt man Isobutylen mit H_2SO_4 und H_2O (gleiche Volume), so entsteht das Isodibutylen $(CH_3)_3C.CH{:}C(CH_3)_2$, welches bei 130^0 siedet (vergl. S. 66).

4) **Amylene** C_5H_{10}. Der Theorie nach sind 5 Isomere möglich:

1) $CH_3.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$	2) $CH_3.CH_2.CH{:}CH.CH_3$
α-Amylen, Normalpropylaethylen	β-Amylen, Aethylmethylaethylen.
3) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH{:}CH_2$	4) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{:}CH.CH_3$
α-Isoamylen, Isopropylaethylen	β-Isoamylen, Trimethylaethylen.

5) $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>C{:}CH_2$

γ-Amylen, unsym. Aethylmethylaethylen.

1) *α*-Amylen $C_3H_7.CH{:}CH_2$ (normales Amylen, Propylaethylen) ist noch nicht in reinem Zustande bekannt; es scheint den Theil des gew. Amylens (s. unten) zu bilden, welcher in Schwefelsäure nicht löslich ist, gegen 37° siedet und durch MnO_4K-Lösung wesentlich zu Buttersäure und Ameisensäure oxydirt wird (Ann. **197**, 253). Mit HJ verbindet es sich zu dem Jodid $C_3H_7.CHJ.CH_3$, das bei 144° siedet.

2) *β*-Amylen $C_2H_5.CH{:}CH.CH_3$ (sym. Aethylmethylaethylen) entsteht aus dem bei 145° siedenden Jodid des Diaethylcarbinols $C_2H_5.CHJ.C_2H_5$. Es siedet bei 36° und verbindet sich mit HJ zu demselben Jodid wie *α*-Amylen. Sein Bromid $C_5H_{10}Br_2$ siedet bei 178°.

3) *α*-Isoamylen $(CH_3)_2CH.CH{:}CH_2$ (Isopropylaethylen) entsteht neben *γ*-Amylen aus dem Jodid des Gährungsamylalkohols (siehe diesen) durch alkoh. Kalilösung (Ann. **190**, 351). Man erhält ein bei 23—27° siedendes Gemenge dieser beiden Amylene. Schüttelt man dasselbe in der Kälte mit H_2SO_4 (mit ½ Vol. Wasser verdünnt), so löst sich das *γ*-Amylen auf, während *α*-Isoamylen unverändert bleibt (gegen 60% des Gemenges). Ebenso wird durch Einwirkung von HJ (oder HBr) auf das Gemenge bei —20° das *γ*-Amylen in ein Jodid verwandelt, während *α*-Isoamylen unverändert bleibt.

Das Isoamylen siedet bei 21,1°—21,3°. Es verbindet sich in der Kälte (unter 0°) nicht mit H_2SO_4, HJ oder HBr. Bei mittlerer Temperatur verbindet es sich allmählig mit HJ, HBr und HCl zu Derivaten des Methylisopropylcarbinols $(CH_3)_2.CH.CHX.CH_3$.

4) *β*-Isoamylen $(CH_3)_2C{:}CH.CH_3$ (Trimethylaethylen) entsteht aus den Jodiden des Methylisopropylcarbinols $(CH_3)_2CH.CHJ.CH_3$ und des Dimethylaethylcarbinols $(CH_3)_2.CJ.CH_2.CH_3$. Es siedet bei 36—38°. Verbindet sich bei gew. Temperatur mit HJ wieder zu dem Jodid $(CH_3)_2CJ.CH_2.CH_3$. Mit H_2SO_4 verbindet es sich leicht in der Kälte zu der Aetherschwefelsäure, die beim Kochen mit Wasser Dimethylaethylcarbinol $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_3$ bildet.

Das *β*-Isoamylen bildet den Hauptbestandtheil des gew. **Amylens**, welches durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Zinkchlorid erhalten wird (vgl. Ann. **190**, 332). Das gegen 25—40° siedende Product ist ein Gemenge von *β*-Isoamylen (gegen 50%) mit Pentan (gegen 29° siedend) und enthält wahrscheinlich noch *γ*-Amylen, wie auch *α*-Amylen. Schüttelt man das Rohamylen in der Kälte (bei —20°) mit Schwefelsäure, die mit ½—1 Volum Wasser verdünnt ist,

so löst sich das β-Isoamylen (und etwa vorhandenes γ-Amylen) zu Amylschwefelsäure, welche Dimethyl-aethylcarbinol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_3$ bildet. Das ungelöste Oel enthält hauptsächlich Pentan und α-Amylen, das mit MnO_4K oxydirt Buttersäure und Ameisensäure bildet (s. S. 69). Schüttelt man das gew. Rohamylen, ohne zu kühlen, mit H_2SO_4 (mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt), so entstehen polymere Amylene: Diamylen $C_{10}H_{20}$, bei 156° siedend, Triamylen $C_{15}H_{30}$ bei 240—250°, Tetramylen gegen 360° siedend. Dieselben sind ölige Flüssigkeiten, die sich mit Brom verbinden.

5) γ-Amylen $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!C{:}CH_2$, unsym. Methylaethylaethylen, ist in dem Rohamylen enthalten (gegen 40%), welches aus dem Jodide des Gährungsamylalkohols gewonnen wird (siehe oben 3), desgleichen wahrscheinlich auch in dem gew. Amylen. Es entsteht wahrscheinlich aus dem im Gährungsamylalkohol enthaltenen activen Alkohol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CH.CH_2.OH$, ist aber selbst inactiv. Da es sich mit H_2SO_4 und HJ schon in der Kälte leicht vereinigt, so konnte es nicht isolirt werden. Die aus ihm entstehende Aetherschwefelsäure und das Jodid bilden beide tertiären Amylalkohol. Das Jodid des activen Amylalkohols giebt ein bei 31° siedendes Amylen (Le Bel), das wahrscheinlich reines γ-Amylen ist. Mit HCl bildet es das Chlorid $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CCl.CH_3$, bei 87° siedend, welches mit alkoh. Kalilauge β-Isoamylen giebt.

Verschiedene höhere Olefine sind aus den entsprechenden Alkoholen dargestellt worden. Die höchsten können aus den mit höheren Fettsäuren gebildeten Estern der Alkohole durch Destillation gewonnen werden (s. S. 63). Es sind so folgende Olefine von normaler Structur erhalten worden:

		Schmelzp.	Siedep. bei 15 mm	Sp. Gew.
Dodecylen	$C_{12}H_{24}$	—31,5°	96°	0,7954
Tetradecylen	$C_{14}H_{28}$	—12°	127°	0,7936
Hexadecylen	$C_{16}H_{32}$	+ 4°	154°	0,7917
Octodecylen	$C_{18}H_{36}$	+18°	179°	0,7910

Das Hexadecylen $C_{16}H_{32}$, Ceten genannt, ist zuerst aus dem Cetylalkohol (aus Wallrath) erhalten worden; bei gew. Druck siedet es gegen 274°. Das Ceroten, aus chinesischem Wachs, schmilzt bei 58°; das Melen $C_{30}H_{60}$, aus gew. Wachs, schmilzt bei 62°.

3. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} Acetylenreihe.

C_2H_2	Acetylen	C_5H_8	Valerylen
C_3H_4	Allylen	C_6H_{10}	Hexoylen
C_4H_6	Crotonylen		—

Für diese um 4 Atome Wasserstoff von der Grenzreihe C_nH_{2n+2} abstehenden Kohlenwasserstoffe sind zwei ganz verschiedene Structurarten möglich. In der einen Reihe findet eine dreifache Bindung zweier benachbarter Kohlenstoffatome statt:

$$\underset{\text{Acetylen}}{CH\equiv CH} \qquad \underset{\text{Allylen}}{CH_3{-}C\equiv CH,}$$

während in der andern Reihe zweimal eine doppelte Bindung vorkommt:

$$\underset{\text{Isomeres Allylen}}{CH_2{=}C{=}CH_2} \qquad \underset{\text{Diallyl.}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2,}$$

Diese Verschiedenheit der Structur äussert sich sehr prägnant in einem verschiedenen chemischen Verhalten, indem nur die Körper der ersten Reihe (mit der Gruppe $\equiv CH$), welche man als wahre Acetylene bezeichnen kann, die Fähigkeit besitzen mit Kupfer und Silber Verbindungen einzugehen, in denen der Wasserstoff der Gruppe $\equiv CH$ durch Metalle vertreten ist (s. S. 72.)

Die Bildungsweisen der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe sind ganz ähnliche wie die der Aethylenreihe. Man erhält sie durch Erhitzen der Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ (die den Alkoholen der Allylreihe entsprechen) und $C_nH_{2n}X_2$ mit alkoholischem Kali; im letzteren Falle verläuft die Reaction in zwei Phasen:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + KBr + H_2O$$

$$\text{und} \quad \begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + KBr + H_2O.$$

In Betreff der Gesetzmässigkeit des Austrittes von Halogenwasserstoff bei den höheren Homologen vergl. Ber. X, 2058.

Ferner entstehen sie bei der Electrolyse ungesättigter zweibasischer Säuren (vergl. S. 64):

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{\begin{matrix} CH.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{matrix}} = \underset{\text{Acetylen.}}{\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix}} + 2CO_2 + H_2$$

Als ungesättigte Verbindungen zweiten Grades sind die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} befähigt, noch 4 Affinitätseinheiten zu addiren. Sie vereinigen sich daher mit 1 und mit 2 Molecülen der Halogene und Halogenwasserstoffe; so bildet Acetylen: $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$. Durch conc. Schwefelsäure werden sie unter Bildung von Aetherschwefelsäuren und gleichzeitiger Condensation absorbirt. Durch nascirenden Wasserstoff gehen sie in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2} über.

Bei Gegenwart von $HgBr_2$ und andern Quecksilbersalzen vermögen die Acetylene sich auch mit Wasser zu verbinden. Aus Acetylen C_2H_2 entsteht so Aldehyd C_2H_4O, aus Allylen C_3H_4, Aceton C_3H_6O, aus Valerylen C_5H_8 ein Keton $C_5H_{10}O$ (Ber. **14**, 1542 u. **17**, 28). In gleicher Weise wirkt häufig auch mässig verdünnte Schwefelsäure ein (s. Allylen).

Besonders charakteristisch für die wahren Acetylene (s. oben) ist ihre Fähigkeit, bei der Einwirkung auf ammoniakalische Lösungen von Silbersalzen und Kupferoxydulsalzen, feste krystallinische Verbindungen zu geben, aus welchen beim Erwärmen mit Salzsäure wieder die Acetylene regenerirt werden. Es beruht hierauf ein bequemes Verfahren, die Acetylene von andern Gasen abzuscheiden und rein darzustellen.

Aehnlich den Alkylenen (S. 66) zeigen die Acetylene die Fähigkeit sich zu condensiren, wobei häufig Körper gebildet werden, die zur Benzolklasse gehören. So entsteht aus Acetylen C_2H_2 in der Rothgluth Benzol C_6H_6, aus Allylen C_3H_4 bei Einwirkung von Schwefelsäure Mesitylen C_9H_{12} (Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$), aus Crotonylen C_4H_6 Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18}$ (s. S. 74).

Acetylen C_2H_2 entsteht bei der Einwirkung von Glühhitze (so beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren) auf viele Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohol, Aether, Methan, Aethylen. Es findet sich daher im Leuchtgas, dessen eigenthümlichen Geruch es verursacht. Seine directe Synthese aus Kohlenstoff und Wasserstoff ist S. 51 erwähnt; ferner wird es bei der Zersetzung von Kohlenstoffcalcium durch Wasser gebildet. Sehr bemerkenswerth ist seine Bildung bei der Electrolyse der Alkalisalze der Fumarsäure und Maleïnsäure:

$$C_2H_2(CO_2H)_2 = C_2H_2 + 2CO_2 + H_2;$$

ferner bei der Einwirkung von Silber, Kupfer oder Zinkstaub auf Jodoform.

Darstellung: 1) Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ wird mit 2 Th. Kalihydrat und starkem Alkohol in einem Kolben erhitzt, der mit einem aufgerichteten Kühler verbunden ist. Das entweichende Gas wird durch ammoniakalische Silberlösung geleitet, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und durch Salzsäure zersetzt (Ann. **191**, 368). 2) Man lässt die Flamme eines Gasbrenners zurückschlagen, d. h. innerhalb der Röhre fortbrennen, und aspirirt die Gase durch eine Silberlösung (Apparat von Berthelot).

Das Acetylen ist ein Gas von penetrantem, eigenthümlichem Geruch, das sich bei + 1° unter dem Druck von 48 Atm. verflüssigt. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether. Es brennt mit stark russender Flamme. Seine Kupferverbindung $C_2HCu,CuOH$ ist roth, die Silberverbindung $C_2HAg,AgOH$ ist weiss; ihre Zusammensetzung steht jedoch noch nicht ganz fest. Beide explodiren sehr heftig beim Erhitzen. Leitet man Acetylen durch die ammoniakalische Lösung von Silberchlorid, so fällt ein weisser, käsiger Niederschlag $C_2HAg.AgCl$ aus. Erhitzt man Natrium in Acetylengas, so wird Wasserstoff entwickelt und es entstehen die Natriumverbindungen C_2HNa und C_2Na_2.

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Ammoniak) wird das Acetylen in C_2H_4 und C_2H_6 übergeführt; auch beim Leiten von Acetylen und Wasserstoff über Platinmohr entsteht C_2H_6.

Mit Chlorgas reagirt es sehr energisch unter Verpuffung. Mit $SbCl_5$ vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung, die beim Erhitzen in Dichloraethylen CHCl:CHCl und $SbCl_3$ zerfällt. Mit Brom vereinigt es sich zu $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$. Erwärmt man die erstere Verbindung mit alkoholischem Kali, so entsteht Monobromacetylen C_2HBr, ein Gas, das an der Luft entflammt. Monochloracetylen C_2HCl ist aus Dichloracrylsäure erhalten worden und bildet ein explosives Gas.

Allylen $C_3H_4 = CH_3{-}C{\equiv}CH$ bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monochlor- oder Monobrompropylen $CH_3.CCl{:}CH_2$. und beim Erhitzen von Dichloracetonchlorid $CH_3.CCl_2.CHCl_2$ mit Natrium; ferner durch Electrolyse der Alkalisalze von Mesaconsäure und Citraconsäure. Es ist dem Acetylen sehr ähnlich. Seine Kupferverbindung ist zeisiggrün, die Silberverbindung C_3H_3Ag ist weiss. Mit

Quecksilberoxyd bildet Allylen die Verbindung $(C_3H_3)_2Hg$, welche aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt und durch Säuren in Allylen und Quecksilbersalz zerlegt wird. Mit Brom verbindet es sich zu den flüssigen Bromiden $C_3H_4Br_2$ und $C_3H_4Br_4$; mit 2 Molecülen der Halogenwasserstoffe vereinigt es sich zu Verbindungen $CH_3.CX_2.CH_3$.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Allylen auf; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so entsteht viel Aceton, beim Destilliren der Lösung aber condensirt sich das Allylen zu einem Benzolderivat, dem Mesitylen: $3C_3H_4 = C_9H_{12}$. Bei Gegenwart von Quecksilbersalzen vereinigt sich Allylen mit Wasser zu Aceton (s. S. 72).

Das **isomere Allylen** $CH_2:C:CH_2$, welches mit Kupfer und Silber keine Verbindung bildet, entsteht durch Electrolyse von itaconsaurem Kalium; ferner durch Einwirkung von Natrium auf Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ (aus Dichlorhydrin, siehe Glycerin) und wahrscheinlich auch aus Allyljodid. Mit Brom bildet es ein in Blättchen krystallisirendes Tetrabromid $C_3H_4Br_4$, das bei 195° schmilzt.

Die höheren Glieder der Reihe C_nH_{2n-2} werden als Crotonylene C_4H_6, Valerylene C_5H_8, Hexoylene C_6H_{10} oder als Butine, Pentine, Hexine etc. bezeichnet. Unter ihnen seien erwähnt:

Das **Crotonylen** $CH_3.C:C.CH_3$, Dimethylacetylen, entsteht aus dem Bromid des Pseudobutylens $CH_3.CH:CH.CH_3$ durch Einwirkung von alkoh. Kali, und bildet eine stark riechende Flüssigkeit, die bei 18° siedet. Schüttelt man dieses Crotonylen bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure (mit $^1/_3$ Th. Wasser verdünnt), so wird es in das feste, bei 164° schmelzende Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ verwandelt:

$$3C_4H_6 = C_{12}H_{18} = C_6(CH_3)_6.$$

Diallyl $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ entsteht durch Einwirkung von Natrium oder Silber auf Allyljodid (S. 84) und durch Destillation von Allylquecksilberjodid C_3H_5HgJ mit Cyankalium. Es siedet bei 59° und bildet ein krystallinisches Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$, das bei 63° schmilzt. Da es nicht die Gruppe ≡CH enthält, so bildet es keine Metallverbindungen.

4. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Verschiedene Körper dieser Reihe sind aus dem bis 300° siedenden Steinkohlentheeröl aus der Cannelkohle erhalten worden. Sie entstehen wahrscheinlich durch Polymerisirung der im Theeröl enthaltenen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} beim Behandeln desselben

mit Schwefelsäure. Das niedrigste Glied dieser Reihe wäre das Vinylacetylen $C_4H_4 = CH_2:CH.C:CH$, welches noch nicht erhalten worden ist. Sein Homolog ist das

Valylen C_5H_6, von der Structur $CH_3.CH:CH.C:CH$ oder $CH_2:C(CH_3).C:CH$, welches aus Valerylendibromid $C_5H_8Br_2$ mittelst alkoh. Kali erhalten wird. Eine knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 50° siedet. Es bildet mit ammoniak. Kupfer- und Silberlösung Niederschläge und verbindet sich mit 6 Atomen Brom zu dem Hexabromid $C_5H_6Br_6$.

Homolog mit diesen Kohlenwasserstoffen sind die Terpene $C_{10}H_{16}$, welche Wasserstoffadditionsproducte von Benzolkörpern darstellen.

5. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Der einzig bekannte hierher gehörende Kohlenwasserstoff der Fettreihe ist das

Dipropargyl $C_6H_6 = CH:C.CH_2.CH_2.C:CH$, welches mit dem Benzol C_6H_6 isomer, aber seinen Eigenschaften nach ganz verschieden ist. Erwärmt man das feste krystallinische Diallyltetrabromid $C_6H_{10}Br_4$ (s. oben) mit Kalihydrat, so entsteht (neben wenig Dipropargyl) Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$, eine bei 205—210° siedende Flüssigkeit. Kocht man letzteres mit alkoholischem Kali, so entsteht Dipropargyl C_6H_6. Es ist das eine sehr bewegliche, penetrant riechende Flüssigkeit, die bei 85° siedet; sp. Gew. 0,81 bei 18°. Mit ammoniakalischem Kupferchlorür bildet es eine zeisiggelbe Verbindung $(C_6H_4Cu_2 + 2H_2O)$; mit Silberlösung eine weisse, an der Luft sich schwärzende Verbindung $(C_6H_4Ag_2 + 2H_2O)$. Durch Säuren wird aus ihnen Dipropargyl wieder freigemacht.

Beim Stehen, namentlich in der Wärme, polymerisirt sich das Dipropargyl; es wird dickflüssig und verharzt.

Mit Brom verbindet sich Dipropargyl sehr energisch zu $C_6H_6Br_4$ und $C_6H_6Br_8$; letzteres schmilzt bei 140°.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Durch Vertretung von Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen, wie auch in den übrigen Kohlenstoffverbindungen, durch Halogene, entstehen die sog. Halogensubstitutionsproducte, welche in ihrem allgemeinen Verhalten den Stammsubstanzen ganz ähnlich sind. Die wichtigsten Methoden zu ihrer Bildung sind folgende:

1) Direkte Einwirkung der Halogene auf die Grenzkohlenwasserstoffe, wobei 1 bis alle Atome Wasserstoff ersetzt

(**substituirt**) werden können, und gleichzeitig Halogenwasserstoffe gebildet werden:

$$C_nH_m + xCl_2 = C_nH_{m-x}Cl_x + xHCl.$$

Die Einwirkung von Chlor wird beschleunigt, häufig auch bedingt, durch directes Sonnenlicht oder Anwesenheit einer geringen Menge Jod; im letzteren Falle ist es das sich bildende JCl_3, welches die Reaction vermittelt. Aehnlich wirkt als Chlorüberträger $SbCl_5$, indem es beim Erhitzen in $SbCl_3$ und 2Cl zerfällt; ferner auch $MoCl_5$. Bei sehr energischer Chlorirung findet Spaltung der Kohlenstoffketten statt (Ber. VIII, 1296. X, 801). Die Einwirkung von Brom wird durch Erwärmen beschleunigt. Jod wirkt gewöhnlich nicht substituirend, da die eventuell gebildeten Jodproducte durch zugleich entstehenden Jodwasserstoff wieder reducirt werden:

$$C_3H_7J + HJ = C_3H_8 + J_2.$$

Lässt man aber Jod bei Gegenwart solcher Substanzen einwirken, welche HJ zu binden oder zu zersetzen vermögen, wie Jodsäure und Quecksilberoxyd, so erfolgt häufig Substitution:

$$5C_3H_8 + 2J_2 + JO_3H = 5C_3H_7J + 3H_2O$$

$$2C_3H_8 + 2J_2 + HgO = 2C_3H_7J + H_2O + HgJ_2.$$

Man erhält bei der directen Substitution meist ein Gemenge von Mono- und Poly-Substitutionsproducten, welche durch fractionirte Destillation oder Krystallisation zu trennen sind.

2) Addition der Halogene zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

Die Einwirkung von Chlor und Brom geht meist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig vor sich; sie ist gemässigter bei Lichtabschluss, während im Licht zugleich Substitutionsproducte entstehen. Jod (in alkoholischer Lösung) verbindet sich meist nur beim Erwärmen.

3) Addition der Halogenwasserstoffe zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen; besonders leicht wirkt HJ in concentrirter wässeriger Lösung:

$$CH_3.CH{:}CH_2 + HJ = CH_3.CHJ.CH_3.$$

Hierbei zeigt sich die allgemeine Gesetzmässigkeit, dass das Halogenamtom sich fast stets an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom bindet (Ann. **179**, 296 u. 325).

4) Ersetzung der Hydroxylgruppe der Alkohole $C_nH_{2n+1}.OH$ durch Halogene. Es ist dies das bequemste Verfahren zur Dar-

stellung der Monohalogenproducte, da die Alkohole meist leicht zugänglich sind. Man erreicht diese Umwandlung durch Erwärmen des mit Halogenwasserstoff gesättigten Alkohols:

$$C_2H_5.OH + HBr = C_2H_5Br + H_2O.$$

Die Umsetzung zwischen Alkohol und Halogenwasserstoff ist jedoch keine vollständige und hängt von der Menge der reagirenden Substanzen und von der Temperatur ab (vergl. Ester der Mineralsäuren und der Fettsäuren). Am leichtesten geht die Umwandlung mit HJ vor sich; es finden aber hierbei bei den höheren Alkoholen zuweilen Umlagerungen statt (vergl. S. 80).

Leichter und vollständiger erfolgt die Umsetzung bei der Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors:

$$C_2H_5.OH + PCl_5 = C_2H_5Cl + PCl_3O + HCl$$
$$3C_2H_5.OH + PCl_3O = 3C_2H_5Cl + PO(OH)_3$$
$$3C_2H_5.OH + PCl_3 = 3C_2H_5Cl + PO_3H_3.$$

Aber auch hierbei ist die Umwandlung keine vollständige, da die gebildete Phosphorsäure, resp. phosphorige Säure, einen Theil des Alkohols in Aethersäuren überführt, die beim Abdestilliren der Halogenverbindung zurückbleiben.

5) Einwirkung von PCl_5 und PBr_5 auf die Aldehyde und Ketone, wobei ein Atom Sauerstoff durch 2 Halogenatome ersetzt wird:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + PCl_3O$$

$$\underset{\text{Aceton.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CO} + PCl_5 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CCl_2 + PCl_3O.$$

Die nach diesen Methoden entstehenden Halogenverbindungen sind theils identisch, theils isomer, wie in Weiterem ersichtlich wird. Sie sind meist farblose, ätherisch riechende und in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Die Jodverbindungen röthen sich leicht im Licht unter Ausscheidung von Jod. Die Chloride und Bromide brennen mit grüngesäumter Flamme.

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure oder Eisessig, Natriumamalgam und Wasser) können alle Halogenderivate durch successive Ersetzung der Halogenatome in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt werden:

$$CHCl_3 + 3H_2 = CH_4 + 3HCl.$$

Die Monohalogenverbindungen können beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd leicht in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden:

$$C_2H_5J + AgOH + C_2H_5.OH + AgJ.$$

Bei der Einwirkung von Aetznatron oder Aetzkali in alkoholischer Lösung wurden die Halogenderivate unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Verbindungen übergeführt (S. 64 und 71):

$$\underset{\text{Propylbromid}}{CH_3.CH_2.CH_2Br} + KOH = \underset{\text{Propylen.}}{CH_3.CH:CH_2} + KBr + H_2O$$

Diese Abspaltung findet bei den Monohalogenverbindungen stets in der Weise statt, dass das Halogen den Wasserstoff des am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenstoffatomes nach sich zieht (vergl. S. 76,3). Eine solche Abspaltung tritt zuweilen auch beim Erhitzen ein, und scheint es, dass die primären Alkylhaloide leichter zersetzt werden, als die secundären und tertiären (s. S. 80).

1. Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$. Alkylhaloide.

Entsprechend ihrer Bildung aus den Alkoholen durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, werden die Alkylhaloide auch als Haloidester bezeichnet, da sie den wahren Estern, welche durch Zusammenwirkung der Alkohole mit Sauerstoffsäuren entstehen, ganz analog sind.

Monochlormethan CH_3Cl, **Methylchlorid**, Chlormethyl, aus Methan oder Methylalkohol, ist ein süsslich riechendes Gas, das in einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium sich zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei -22^0 siedet. Wasser löst davon 4 Volume, Alkohol 35 Vol.

Man gewinnt es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Methylalkohol (Holzgeist), 2 Th. Chlornatrium und 3 Th. Schwefelsäure; oder besser durch Einleiten von HCl in kochenden Methylalkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid ($^1/_2$ Th.). Das entweichende Gas wird durch Kalilauge gewaschen und durch Schwefelsäure getrocknet. Das käuflich, in comprimirtem Zustande vorkommende Chlormethyl, welches zur Darstellung von Anilinfarben und zur Erzeugung von Kälte Anwendung findet, wird durch Erhitzen von Chlorwasserstoff-Trimethylamin $N(CH_3)_3.HCl$ gewonnen.

Monochloraethan C_2H_5Cl, **Aethylchlorid**, ist eine ätherische

Flüssigkeit, die bei 12,5^0 siedet; spec. Gewicht 0,921 bei 0^0. In Wasser nur wenig löslich, mischt es sich mit Alkohol.

Zur Darstellung erwärmt man ein Gemenge von 1 Th. Aethylalkohol, 2 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Chlornatrium, wäscht das Gas durch warmes Wasser und condensirt es in einer stark gekühlten Vorlage. Oder man leitet HCl in 95% Alkohol, der mit $^1/_2$ Th. $ZnCl_2$ versetzt ist und erwärmt.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 100^0 (im zugeschmolzenen Rohr), schneller mit Kalilauge, giebt es Aethylalkohol. Chlor bildet im zerstreuten Licht Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und weitere Substitutionsproducte, von denen C_2HCl_5 früher als *Aether anaestheticus* Anwendung fand.

Monochlorpropane C_3H_7Cl. Es sind deren zwei Isomere möglich:

Das normale Propylchlorid $CH_3.CH_2.CH_2Cl$, aus normalem Propylalkohol, siedet bei 46^0,5; sp. Gew. 0,8898 bei 20^0. Isopropylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$, aus Isopropylalkohol und durch Vereinigung von Propylen mit HCl erhalten, siedet bei 37^0; spec. Gew. 0,874 bei 10^0.

Monochlorbutane C_4H_9Cl, Butylchloride. Es sind 4 Isomere möglich, von denen 2 sich von dem normalen und 2 von dem tertiären Butane (S. 57) ableiten. Wir werden dieselben, wie auch die höheren Homologen, bei den entsprechenden Alkoholen erwähnen.

Zur Darstellung der Bromide aus den Alkoholen ist es nicht nöthig mit fertigem PBr_5 (oder PCl_3Br_2) (s. S. 77) einzuwirken; man nimmt amorphen Phosphor, übergiesst ihn mit dem Alkohol, fügt dann allmählig unter Abkühlung Brom hinzu und destillirt:

$$3C_2H_5.OH + P + 3Br = 3C_2H_5Br + PO_3H_3.$$

Das Destillat wird mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und fractionirt. Die Bromide sieden gegen 22—24^0 höher als die entsprechenden Chloride.

Aus den Chloriden können die Bromide durch Erhitzen mit Aluminiumbromid gewonnen werden (Ber. 14, 1709):

$$3C_2H_5Cl + AlBr_3 = 3C_2H_5Br + AlCl_3.$$

Umgekehrt gehen die Bromide mit $HgCl_2$ in Chloride über.

Methylbromid CH_3Br, Monobrommethan, siedet bei +4,5^0; sp. Gew. 1,73 bei 0^0.

Aethylbromid C_2H_5Br siedet bei 39°; sp. Gew. 1,47 bei 13°. Durch Einwirkung von Brom entstehen aus ihm zunächst Aethylidenbromid $CH_3.CHBr_2$ und Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$.

Propylbromid C_3H_7Br, aus normalem Propylalkohol, siedet bei 71°; sp. Gew. 1,3520 bei 20°. **Isopropylbromid** C_3H_7Br, aus Isopropylalkohol, siedet bei 60—63°; sp. Gew. 1,3097 bei 20°. Man gewinnt es am besten durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid (Ber. 15, 1904).

Beim Kochen mit Aluminiumbromid oder beim Erhitzen auf 250° geht das Normalpropylbromid in Isopropylbromid über (aber nicht vollständig, Ber. 16, 391). Eine solche Umwandlung durch Verschiebung der Atome in Molecül findet ziemlich häufig statt und wird *moleculare Umlagerung* genannt. In vielen Fällen lässt sie sich aus der Bildung von Zwischenproducten erklären. So kann man annehmen, dass das Normalpropylbromid $CH_3.CH_2.CH_2Br$ sich zuerst in Propylen $CH_3.CH:CH_2$ und HBr spaltet (S. 78), welches dann nach der allgemeinen Additionsregel (S. 76) mit dem Propylen Isopropylbromid $CH_3.CHBr.CH_3$ bildet. In ähnlicher Weise geht das Isobutylbromid $(CH_3)_2CH.CH_2Br$ bei 240° in Tertiärbutylbromid $(CH_3)_2CBr.CH_3$ über. Aehnlich erklären sich auch die Umlagerungen beim Erhitzen der Alkohole mit den Halogenwasserstoffen.

Die Jodide werden ähnlich den Bromiden durch Erwärmen der Alkohole mit Phosphor (gelbem oder amorphem) und Jod erhalten. Ferner können sie durch Erhitzen der Alkohole mit conc. HJ-Säure gewonnen werden:

$$C_2H_5.OH + HJ = C_2H_5J + H_2O.$$

Durch überschüssige HJ-Säure werden jedoch die gebildeten Jodide weiter reducirt (vergl. S. 76).

Auch die mehrwerthigen Alkohole (welche mehrere Hydroxylgruppen enthalten) geben Monojodide:

$$C_2H_4(OH)_2 + 3HJ = C_2H_5J + J_2 + 2H_2O$$
$$C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 2J_2 + 3H_2O$$
$$C_4H_6(OH)_4 + 7HJ = C_4H_9J + 3J_2 + 4H_2O$$
$$C_6H_8(OH)_6 + 11HJ = C_6H_{13}J + 5J_2 + 6H_2O.$$

Der Mechanismus der Reaction wird beim Allyljodid und Isopropyljodid näher betrachtet werden.

Aus den Chloriden können manche Jodide durch Erwärmen mit AlJ_3 (oder CaJ_2, Ber. 16, 392) erhalten werden:

$$3C_3H_7Cl + AlJ_3 = 3C_3H_7J + AlCl_3$$

Auch HJ wirkt in einigen Fällen ähnlich. Umgekehrt können

die Jodide durch Erhitzen mit Quecksilber- oder Zinnchlorid in Chloride übergeführt werden:

$$2C_3H_7J + HgCl_2 = 2C_3H_7Cl + HgJ_2.$$

Auch freies Chlor und Brom ersetzen direct das Jod:

$$C_2H_5J + Cl_2 = C_2H_5Cl + JCl.$$

Die Jodide färben sich leicht an der Luft durch Ausscheidung von Jod. Die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Jodide zerfallen beim Erhitzen leicht in Alkylene C_nH_{2n} und HJ. Ihre Siedepunkte liegen gegen 33° höher als die der entsprechenden Bromide.

Methyljodid CH_3J ist eine schwere, süsslich riechende Flüssigkeit, die bei 45° siedet; sp. Gew. 2,19 bei 0°. Mit Wasser bildet es in der Kälte ein krystallinisches Hydrat $2CH_3J + H_2O$.

Aethyljodid C_2H_5J ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 72° siedet; sp. Gew. 1,975 bei 0°.

Zur Darstellung übergiesst man 1 Th. amorphen Phosphor mit 5 Th. Alkohol von 90%, fügt allmählig 10 Th. Jod hinzu und destillirt; das Destillat wird zu dem rückständigen Jodphosphor zurückgegossen und nochmals abdestillirt. Sehr geeignet ist es, wenn man das Jod zuvor in Alkohol oder Aethyljodid löst und zu dem mit Alkohol versetzten Phosphor hinzufügt; man kann alsdann auch gelben Phosphor anwenden.

Propyljodid C_3H_7J, aus Propylalkohol, siedet bei 102°; sp. Gew. 1,7427 bei 20°.

Isopropyljodid C_3H_7J, entsteht aus Isopropylalkohol, Propylenglycol $C_3H_6(OH)_2$ oder aus Propylen, und wird am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von Glycerin, amorphem Phosphor und Jod erhalten:

$$C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 2J_2 + 3H_2O.$$

Es bildet sich hierbei zuerst Allyljodid (Seite 84), welches weiter in Propylen und Isopropyljodid übergeführt wird:

$$\underset{\text{Allyljodid}}{CH_2{=}CH{-}CH_2J} + HJ = \underset{\text{Propylen}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + J_2$$

$$\text{und } \underset{\text{Propylen}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + HJ = \underset{\text{Isopropyljodid.}}{CH_3{-}CHJ{-}CH_3}$$

Darstellung. Man bringt in eine tubulirte Retorte 300 gr. Jod und 200 gr. Glycerin (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt) und fügt allmählig 55 gr. gelben Phosphor hinzu. Das zuerst Uebergegangene wird zurückgegossen und nochmals destillirt.

Um das Isopropyljodid von beigemengtem Allyljodid zu befreien, leitet man HJ-Gas ein und lässt stehen. (Ann. **138**, 364).

Das Isopropyljodid siedet bei 89,9°; spec. Gew. 1,7033 bei 20°.

Die höheren Alkyljodide werden bei den entsprechenden Alkoholen erwähnt werden.

Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ und $C_nH_{2n-2}X_2$.

Die Halogensubstitutionsproducte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe können meist nicht durch directe Einwirkung der Halogene erhalten werden, da hierbei Additionsproducte entstehen (S. 65). Sie bilden sich bei gemässigter Einwirkung alkoholischer Kalilösung oder von Ag_2O auf disubstituirte Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}X_2$, namentlich leicht auf die Additionsproducte der Olefine:

$$\underset{\text{Aethylenchlorid}}{C_2H_4Cl_2} + KOH = \underset{\text{Monochloraethylen.}}{C_2H_3Cl} + KCl + H_2O.$$

Bei stärkerer Einwirkung von alkoholischem Kali gehen sie in Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe über (S. 71). Als ungesättigte Verbindungen verbinden sie sich direct mit den Halogenen, wie auch mit den Halogenwasserstoffen:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CHBr \end{array} + Br_2 = \begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CHBr_2 \end{array}$$

Monochloraethylen $C_2H_3Cl = CH_2{:}CHCl$ oder Vinylchlorid (die Gruppe $CH_2{:}CH$ wird Vinyl genannt), aus Aethylenchlorid $CH_2Cl.CH_2Cl$, wie auch (obgleich schwieriger) aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ entstehend, ist ein knoblauchartig riechendes Gas, das bei —18° flüssig wird; im Sonnenlicht polymerisirt es sich.

Monobromaethylen C_2H_3Br, Vinylbromid, wird durch Kochen von Aethylenbromid mit wässeriger Kalilauge gewonnen, riecht dem Chlorid ähnlich und siedet bei 16°; sp. Gew. 1,52. Unter gewissen Umständen (im Sonnenlicht) verwandelt es sich in eine feste polymere Modification. Es löst sich leicht in conc. Schwefelsäure; beim Kochen der Lösung mit etwas Wasser wird Crotonaldehyd (aus zuvor entstandenem Aethylaldehyd) gebildet. Das Vinylbromid reagirt nicht mit CNAg oder CNK und scheint überhaupt zu doppelten Umsetzungen nicht befähigt zu sein (Ber. **14**, 1532).

Monojodaethylen C_2H_3J, Vinyljodid, entsteht aus Aethylen- und Aethylidenjodid mittelst alkoh. Kali und siedet bei 55°; sp. Gew. 1,98.

Dichlor- und **Dibromaethylene:**

$CH_2=CCl_2$ — *α-Dichloraethylen*; $CHCl=CHCl$ — *β-Dichloraethylen.*

α-Dichloraethylen (unsymmetrisches) entsteht aus Chloraethylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$ mittelst alkoh. Kali und siedet bei 37°. **β-Dichloraethylen** (symm.) entsteht aus der Verbindung von Acetylen C_2H_2 mit $SbCl_5$ und siedet bei 55°.

α-Dibromaethylen, aus Bromaethylenbromid $CH_2Br.CHBr_2$, siedet bei 91°. **β-Dibromaethylen**, aus Acetylen durch Addition von Br_2 und aus Acetylentetrabromid $C_2H_2Br_4$ mittelst Zink entstehend, siedet bei 110°. α-Dibromaethylen giebt mit Benzol und $AlCl_3$ Diphenylaethylen $CH_2:C(C_6H_5)_2$; aus β-Dibromaethylen entsteht dagegen Dibenzyl $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (Ber. **16**, 622).

Die unsymmetrischen Producte erleiden leicht Polymerisation, nicht aber die symmetrischen (Ber. **12**, 2076). In gleicher Weise polymerisiren sich die Monohalogenaethylene, während das Aethylen selbst sich nicht verändert. Aehnlich scheint auch nur den unsymmetrischen Substitutionsproducten die Fähigkeit zuzukommen, sich direct mit Sauerstoff unter Bildung von Chloranhydriden substituirter Essigsäuren zu verbinden (Ber. **13**, 1980, **16**, 2918).

Vom Propylen $CH_3\text{—}CH=CH_2$ deriviren 3 verschiedene Monohalogenproducte:

1) $CH_3\text{—}CH=CHX$ — *α-Derivate*; 2) $CH_3\text{—}CX=CH_2$ — *β-Derivate*; 3) $CH_2X\text{—}CH=CH_2$. — *γ-Derivate.*

1) Die α-Derivate $CH_3.CH:CHX$ entstehen aus den Propylidenderivaten $CH_3.CH_2.CHX_2$ (aus Propylaldehyd) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung, während aus den Additionsproducten des Propylens $CH_3.CHBr.CH_2Br$ zugleich auch β-Derivate erhalten werden. α-Chlorpropylen siedet bei 35°. α-Brompropylen siedet bei 59—60°; sp. Gew. 1,428 bei 19°.

2) Die β-Derivate $CH_3.CX:CH_2$ werden in reinem Zustande aus den vom Aceton derivirenden Halogenproducten $CH_3.CX_2.CH_3$ erhalten. β-Chlorpropylen siedet bei 23°; sp. Gew. 0,918 bei 9°. β-Brompropylen siedet bei 48°; sp. Gew 1,364 bei 19°.

Sowohl die α- als β-Derivate geben bei weiterem Erhitzen mit alkoh. Kalilösung Allylen. Das β-Brompropylen vereinigt sich schon in der Kälte mit HBr zu Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$, während das α-Brompropylen erst bei 100° mit HBr ein Gemenge von Propylen- und Propylidenbromid (S. 87) bildet. Aehnlich wird β-Chlorpropylen durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser in Aceton $CH_3.CO.CH_3$ verwandelt. Die α-Producte scheinen überhaupt weit schwieriger zu reagiren (ähnlich wie Monochloraethylen) als die β-Producte (vergl. die Chlorstyrole).

3) Die γ-Derivate des Propylens $CH_2X\text{—}CH=CH_2$ wer-

den als **Allylhaloide** bezeichnet, da sie dem Allylalkohol, $CH_2:CH.CH_2.OH$ entsprechen. Die Allyl genannte Gruppe ($CH_2:CH.CH_2-$) findet sich in einigen Pflanzenstoffen (so im Senföl und Knoblauchöl). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung bilden die Allylhaloide Allylaethylaether $C_3H_5.O.C_2H_5$; überhaupt sind sie, im Unterschied zu den α- und β-Producten, leicht zu doppelten Umsetzungen befähigt.

Allylchlorid C_3H_5Cl wird durch Einwirkung von PCl_3 oder HCl auf Allylalkohol, oder durch Umsetzung von Allyljodid mit $HgCl_2$ (Seite 81) gewonnen. Es ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 46° siedet; sp. Gew. 0,9379 bei 20°. Mit conc. Salzsäure auf 100° erhitzt, bildet es Propylenchlorid $CH_3.CHCl.CH_2Cl$ (Trimethylenchlorid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$ entsteht nicht).

Allylbromid C_3H_5Br siedet bei 70—71°; sp. Gew. 1,461 bei 0°. Mit conc. HBr vereinigt es sich beim Erwärmen auf 100° zu Trimethylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ (s. S. 88).

Allyljodid C_3H_5J wird aus Allylalkohol, oder zweckmässiger aus Glycerin durch Einwirkung von HJ oder von Jod und Phosphor gewonnen (vergl. S. 81):

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + 3HJ = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2J \end{array} + 3H_2O + J_2.$$

Man kann annehmen, dass zuerst $CH_2J.CHJ.CH_2J$ entsteht, welches in $CH_2:CH.CH_2J$ und J_2 zerfällt. Bei überschüssigem Jodwasserstoff oder Jodphosphor wird das Allyljodid weiter in Propylen und Isopropyljodid verwandelt (Seite 81).

Darstellung. Man bringt in eine tubulirte Retorte 150 Th. conc. Glycerin und 100 Th. gepulvertes Jod, und fügt allmählig zu dem Gemenge 60 Th. gelben Phosphor hinzu. Nachdem die erste Einwirkung beendigt, destillirt man das Allyljodid ab und wäscht das Destillat mit verdünnter Kalilauge. Bei Anwendung grösserer Mengen finden zuweilen Explosionen statt, die vermieden werden, wenn die Operation in einem CO_2-Strom ausgeführt wird (vergl. Ann. 185, 191).

Allyljodid ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 101° siedet; sp. Gew. 1,789 bei 16°. Bei andauerndem Schütteln von Allyljodid (in alkoholischer Lösung) mit Quecksilber scheidet sich C_3H_5HgJ in farblosen Blättchen aus (vergl. Quecksilberaethyl), aus welchem mittelst Jod

reines Allyljodid abgeschieden werden kann ($C_3H_5HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$).

Halogenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$.

Die Dihalogenverbindungen der Grenzkohlenwasserstoffe entstehen: durch directe Substitution; durch Addition der Halogene zu den Alkylenen C_nH_{2n} und der Halogenwasserstoffe zu den substituirten Alkylenen $C_nH_{2n-1}X$; durch Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Aldehyde und Ketone (S. 77). Die so erhaltenen Produkte gleicher Zusammensetzung sind theils identisch, theils isomer. Die direkten Additionsprodukte $C_nH_{2n}X_2$ enthalten die Halogenatome an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden (s. S. 65). In den durch Ersetzung von Sauerstoff der Aldehyde und Ketone gebildeten Produkten sind beide Halogenatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO \text{ giebt } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CCl_2$$

Aldehyd — Aceton.

Mit alkoholischem Kali erwärmt, gehen die Additionsprodukte in die Körper $C_nH_{2n-1}X$ und C_nH_{2n-2} über (Seite 71). Mit Natrium erhitzt bilden sie Alkylene:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2NaCl.$$

Diejenigen Derivate, in welchen die Halogene an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, vermögen Glycole zu bilden:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$$

Methylenchlorid, Dichlormethan CH_2Cl_2, entsteht durch Chlorirung von CH_3Cl, durch Einwirkung von Chlor auf CH_2J_2 oder CH_3J, und durch Reduction von Chloroform mittelst Zink und Ammoniak. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 41° siedet; sp. Gew. 1,36 bei 0°.

Methylenbromid CH_2Br_2 entsteht durch Erhitzen von CH_3Br mit Brom (neben $CHBr_3$) und durch Einwirkung von Brom auf Methylenjodid. Siedet bei 81° (98,5°); specif. Gew. 2,493 bei 0°.

Methylenjodid CH_2J_2 entsteht durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Jodoform CHJ_3, und wird am besten durch Erhitzen von $CHCl_3$ oder CHJ_3 mit rauchender HJ-Säure auf 130° erhalten:

$$CHCl_3 + 4HJ = CH_2J_2 + J_2 + 3HCl.$$

Es bildet farblose, glänzende Blättchen, die bei +4° schmelzen (sp. Gew. 3,34) und siedet gegen 182° unter theilweiser Zersetzung.

Der empirischen Formel $C_2H_4X_2$ entsprechen 2 Structurfälle:

$$\begin{array}{ccc} CH_2X & & CH_3 \\ | & \text{und} & | \\ CH_2X & & CHX_2 \\ \text{Aethylenverbindungen} & & \text{Aethylidenverbindungen.} \end{array}$$

Die ersteren entstehen aus dem Aethylen, die letzteren aus dem Aldehyd $CH_3.CHO$ (Seite 85). Mit alkoholischer Kalilösung geben erstere Acetylen, die letzteren dagegen Acetal $CH_3.CH\langle^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}$; erstere vermögen Glycol zu bilden, letztere nicht.

Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$ wird durch directe Vereinigung gleicher Volume Aethylen und Chlorgas erhalten, oder indem man Aethylen durch erwärmtes $SbCl_5$ leitet. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, vom sp. Gewicht 1,2521 bei 20°, die bei 84° siedet.

Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ entsteht beim Chloriren von Aethylchlorid (indem man beide Gase über Thierkohle leitet, die auf etwa 300° erhitzt ist); ferner aus Aldehyd (besser Paraldehyd) durch Einwirkung von PCl_5. Im Grossen wird es als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung gewonnen. Es bildet eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,1743 bei 20°, die bei 57,7° siedet, und findet als Anaestheticum Anwendung. Beim Chloriren entsteht aus ihm $CH_3.CCl_3$ neben wenig $CH_2Cl.CHCl_2$; bei Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht letzteres ausschliesslich.

Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ wird durch Sättigen von Brom mit Aethylengas erhalten (Ann. **192**, 244) und ist eine ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 131° siedet; sp. Gew. 2,178 bei 20°. Es erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse, die bei +9° schmilzt.

Aethylidenbromid $C_2H_4Br_2 = CH_3.CHBr_2$ entsteht, zugleich mit Aethylenbromid, beim Bromiren von C_2H_5Br (bei Gegenwart von $AlBr_3$ wird nur Aethylenbromid gebildet) und wird durch Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Aldehyd gewonnen. Es siedet bei 110,5°; specif. Gew. 2,082 bei 21°.

Interessant ist die Bildung von Aethylen- und Aethylidenbromid aus Monobromaethylen $CH_2{:}CHBr$; erhitzt man letzteres mit ganz conc. HBr-Säure, so entsteht Aethylenbromid, während mit verdünnterer Säure Aethylidenbromid erhalten wird.

Aethylenjodid $C_2H_4J_2$ entsteht durch Vereinigung von Jod mit Aethylen, indem man letzteres in eine Lösung von Jod in Alkohol leitet. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die sich im Licht rasch gelb färben; schmilzt bei 81° und zerfällt beim höheren Erhitzen in C_2H_4 und J_2. In einer Atmosphäre von Aethylengas kann es unzersetzt destillirt werden.

Aethylidenjodid $CH_3.CHJ_2$, aus Aethylidenchlorid mittelst Aluminiumjodid (Seite 80) erhalten, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 178°; sp. Gew. 2,84 bei 0°. Es entsteht ebenfalls durch Addition von 2HJ zu Acetylen.

Vom Propan C_3H_8 leiten sich 4 verschiedene Dihalogenproducte $C_3H_6X_2$ ab:

1) $CH_3.CH_2.CHX_2$ 2) $CH_3.CX_2.CH_3$ 3) $CH_3.CHX.CH_2X$ und 4) $CH_2X.CH_2.CH_2X$.

1) Die Derivate der erstern Structur, Propylidenverbindungen genannt, entstehen aus dem Propylaldehyd $CH_3.CH_2.CHO$ durch Einwirkung von PCl_5.

Propylidenchlorid $C_3H_6Cl_2$ ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 84—87° siedet; sp. Gew. 1,143 bei 10°. Das Bromid $C_3H_6Br_2$, aus α-Brompropylen, siedet gegen 130°.

2) Die Derivate der Formel $CH_3.CX_2.CH_3$ entstehen aus dem Aceton durch Einwirkung von PCl_5 und PBr_5:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO \text{ giebt } \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CX_2.$$

Chloracetol $C_3H_6Cl_2 = CH_3.CCl_2.CH_3$, Acetonchlorid, entsteht auch durch Addition von 2HCl zu Allylen (neben Propylenchlorid):

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\C\\|||\\CH\end{matrix} + 2HCl \text{ giebt } \begin{matrix}CH_3\\|\\CCl_2\\|\\CH_3\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}CH_3\\|\\CHCl\\|\\CH_2Cl\end{matrix};$$

ferner durch Chlorirung von Isopropylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 69—70° siedet; sp. Gew. 1,827 bei 16°. Mit alkoholischem Kali giebt es β-Monochlorpropylen (S. 83). Mit Wasser auf 150° erhitzt geht es theilweise in Aceton über.

Bromacetol $C_3H_6Br_2$, aus Aceton (S. 85) und aus Allylen durch Addition von 2HBr, siedet bei 113—116°; sp. Gew. 1,875 bei 10°.

3) Die Derivate der Structur $CH_3.CHX.CH_2X$ entstehen durch Vereinigung von Propylen mit den Halogenen:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \text{ giebt } CH_3.CHX.CH_2X.$$

Mit wässerigem Silberoxyd bilden sie Propylenglycol; mit alkoholischem Kali entstehen $CH_3.CX{:}CH_2$ und Allylen.

Propylenchlorid $C_3H_6Cl_2 = CH_3.CHCl.CH_2Cl$ entsteht auch (neben Acetonchlorid) bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Isopropylchlorid (bei Gegenwart von Jod entsteht beim Chloriren nur Propylenchlorid). Es siedet bei 97°; spec. Gew. 1,165 bei 14°.

Propylenbromid $C_3H_6Br_2 = CH_3.CHBr.CH_2Br$, aus Propylen und durch Bromiren von Propylbromid und Isopropylbromid erhalten, ist eine bei 141° siedende Flüssigkeit; sp. Gew. 1,946 bei 17°. Erhitzt man Propylenbromid oder Propylenchlorid mit Wasser auf 200°, so entstehen Propionaldehyd und Aceton.

Propylenjodid $C_3H_6J_2 = CH_3.CHJ.CH_2J$ entsteht durch Vereinigung von Jod mit Propylen bei 50°. Es ist ein farbloses Oel, das nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann.

4) Die Producte der Form $CH_2X.CH_2.CH_2X$ werden als Trimethylenderivate bezeichnet.

Trimethylenchlorid $C_3H_6Cl_2 = CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$ entsteht aus dem entsprechenden Bromid durch Erhitzen desselben mit Quecksilberchlorid auf 160°. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 119° siedet; sp. Gew. 1,201 bei 15°.

Trimethylenbromid $C_3H_6Br_2$ bildet sich beim Erhitzen von Allylbromid $CH_2{:}CH.CH_2Br$ mit conc. HBr-Säure; zugleich entsteht etwas Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$, welches durch fractionirte Destillation abgeschieden wird. (Allylchlorid giebt mit HCl-Säure nur Propylenchlorid $CH_3.CHCl.CH_2Cl$.) Reiner erhält man es, indem man Allylbromid in der Kälte mit HBr sättigt und längere Zeit stehen lässt (Ann. 197, 184). Das Trimethylenbromid ist eine farblose, bei 164° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 2,01 bei 0°. Mit alkoholischer Kalilösung bildet es Allylbromid und Allylaethylaether. Mit Natrium entsteht Trime-

thylen (s. S. 68). Durch längeres Kochen mit Wasser bildet es Trimethylenglycol.

Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X_3$.

Chloroform $CHCl_3$, Trichlormethan, entsteht: durch Chlorirung von CH_4 oder CH_3Cl; bei der Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, wie Methyl- oder Aethylalkohol, Aceton, Essigsäure; beim Erwärmen von Chloral mit wässeriger Kali- oder Natronlauge:

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl_3.CHO} + KOH = CCl_3H + \underset{\text{Ameisens. Kalium.}}{CHKO_2}.$$

Zur Darstellung von Chloroform wird ein Gemenge von Alkohol, Chlorkalk und Wasser aus einer geräumigen Retorte destillirt (Ann. **165**, 349). Das gebildete Chloroform geht zugleich mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich am Boden der Vorlage als ein schweres Oel an. Man reinigt es durch Schütteln mit Schwefelsäure und nochmalige Destillation. Gegenwärtig wird es gew. aus Chloral gewonnen. Reines Chloroform darf durch conc. Schwefelsäure nicht gefärbt werden.

Das Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehm aetherischem Geruch und süsslichem Geschmack. Es siedet bei 61°; Gew. 1,526 bei 0°. Beim Einathmen der Dämpfe verursacht das Chloroform Bewusstlosigkeit und wirkt zugleich anästhesirend. Es vermag nicht zu brennen. Durch Chlor wird es in CCl_4 verwandelt. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, bildet es ameisensaures Kali:

$$CHCl_3 + 4KOH = CHO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

Mit Natriumalkoholat entsteht sog. dreibasischer Ameisensäureester $CH(O.C_2H_5)_3$. Mit wässerigem oder alkoh. Ammoniak auf 180° erhitzt bildet es Cyanammonium und Salmiak; bei Gegenwart von Kalilauge findet schon bei gew. Temperatur eine energische Reaction statt, nach der Gleichung $CHCl_3 + NH_3 + 4KOH = CNK + 3KCl + 4H_2O$.

Bromoform $CHBr_3$ entsteht ähnlich dem Chloroform, namentlich bei Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Methyl- oder Aethylalkohol. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei —9° erstarrt. Siedet bei 151°; sp. Gew. 2,83 bei 0°.

Jodoform CHJ_3 entsteht bei der Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Aethylalkohol, ferner auf Aceton, Aldehyd

und verschiedene andere Substanzen, welche eine Methylgruppe enthalten; reiner Methylalkohol bildet dagegen kein Jodoform (Ber. 13, 1002).

Zur Darstellung löst man 2 Th. kryst. Soda in 10 Th. Wasser, fügt 1 Th. Alkohol hinzu, erwärmt auf 60—80° und fügt allmählig 1 Th. Jod hinzu; das ausgeschiedene Jodoform wird abfiltrirt. Aus dem Filtrat kann durch neues Erwärmen mit Kalihydrat und Alkohol und Durchleiten von Chlor noch eine weitere Menge Jodoform gewonnen werden.

Jodoform krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen, die in Alkohol und Aether löslich sind. Es besitzt einen safranähnlichen Geruch, verdampft schon bei mittlerer Temperatur, schmilzt bei 119° und destillirt mit Wasserdämpfen über. Mit alkoholischer Kalilösung oder mit HJ-Säure erwärmt, geht es in Methylenjodid CH_2J_2 über.

Vom Aethan C_2H_6 leiten sich 2 isomere Trihalogenderivate ab:

$$CH_3\text{—}CX_3 \text{ und } CH_2X\text{—}CHX_2.$$

α-Trichloraethan $CH_3.CCl_3$ entsteht (neben $CH_2Cl.CHCl_2$) bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Aethylchlorid und Aethylidenchlorid. Es ist eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 74,1° siedet; sp. Gew. 1,346 bei 0°. Mit Kalilauge erhitzt bildet es essigsaures Kalium:

$$CH_3.CCl_3 + 4KOH = CH_3.CO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

Mit Natriumalkoholat entsteht der Triaethylester $CH_3.C(O.C_2H_5)_3$. Bei der weiteren Einwirkung von Chlor auf Trichloraethan entstehen: $CH_2Cl.CCl_3$ bei 131° siedend, $CHCl_2.CCl_3$ bei 162°, und Perchloraethan $CCl_3.CCl_3$ (s. S. 92). $CHCl_2.CHCl_2$, aus Dichloraldehyd, siedet bei 113,7° (Ber. 15, 2563).

β-Trichloraethan $CH_2Cl.CHCl_2$, Monochloraethylenchlorid, entsteht auch durch Vereinigung von Vinylchlorid $CH_2{:}CHCl$ mit Cl_2 und siedet bei 113,7°; sp. Gew. 1,422 bei 0°.

α-Tribromaethan $CH_3.CBr_3$ ist noch nicht erhalten worden.

β-Tribromaethan $CH_2Br.CHBr_2$, Monobromaethylenbromid, entsteht beim Bromiren von Aethylbromid und Aethylenbromid, ferner durch Addition von Brom zu Bromaethylen $CH_2{:}CHBr$. Es siedet bei 187°; sp. Gew. 2,610 bei 21°.

Für das dreifach substituirte Propan $C_3H_5X_3$ sind 5 Structurfälle möglich. Die wichtigsten unter diesen Derivaten sind die von der Structur $CH_2X.CHX.CH_2X$, welche dem Glycerin $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$ entsprechen. Die in

ihnen enthaltene dreiwerthige Gruppe CH_2–CH–CH_2 wird **Glyceryl** genannt. Sie entstehen durch Addition von Chlor oder Brom zu Allylchlorid und Allylbromid:

$$CH_2:CH.CH_2Cl + Cl_2 = CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl;$$

ferner durch Einwirkung von PCl_5 auf das vom Glycerin derivirende Dichlorhydrin

$$\begin{matrix} CH_2Cl & & & & CH_2Cl & & & & \\ | & & & & | & & & & \\ CH\,OH & + & PCl_5 & = & CHCl & + & POCl_3 & + & HCl. \\ | & & & & | & & & & \\ CH_2Cl & & & & CH_2Cl & & & & \end{matrix}$$

Bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser bilden sie Glycerin.

Glycerylchlorid $C_3H_5Cl_3$, Allyltrichlorid, Trichlorhydrin, bildet eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 158^0 siedet; sp. Gewicht 1,417 bei 15^0.

Glycerylbromid $C_3H_5Br_3$, Tribromhydrin, wird am besten durch Einwirkung von Brom auf Allyljodid gewonnen:

$$C_3H_5J + 4Br = C_3H_5Br_3 + JBr.$$

Es krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 16^0 schmelzen, und siedet bei 220^0.

Glyceryljodid $C_3H_5J_3$ scheint nicht zu existiren, sondern sogleich in Allyljodid und J_2 zu zerfallen (s. S. 84).

Unter den höhern Substitutionsproducten seien folgende Halogenkohlenstoffe erwähnt:

Tetrachlormethan CCl_4, Vierfach-Chlorkohlenstoff, entsteht: bei der Einwirkung von Chlor auf Chloroform; beim Durchleiten eines Gemenges von Chlor mit Schwefelkohlenstoffdämpfen durch eine glühende Röhre.

Zur Darstellung leitet man Chlor durch siedendes Chloroform im Sonnenlicht, oder durch ein Gemenge von CS_2 und $SbCl_5$; im letzteren Falle entsteht zugleich Chlorschwefel, welcher durch Schütteln mit Kalilauge zersetzt werden muss.

Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 76—77^0 siedet; sp. Gew. 1,631 bei 0^0. Bei -30^0 erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$CCl_4 + 4KOH = CO_2 + 2H_2O + 4KCl.$$

Beim Durchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zersetzt es sich unter Bildung von C_2Cl_4 und C_2Cl_6.

Tetrabrommethan CBr_4, durch Einwirkung von Bromjod auf Bromoform oder CS_2 erhalten, krystallisirt in glänzenden Tafeln, die bei 92°,5 schmelzen, und siedet fast unzersetzt bei 189°.

Tetrajodmethan CJ_4, Jodkohlenstoff, wird durch Erhitzen von CCl_4 mit Aluminiumjodid erhalten (s. S. 80). Es krystallisirt aus Aether in dunkelrothen, regulären Octaëdern, vom specif. Gew. 4,32 bei 20°. Zersetzt sich leicht an der Luft, namentlich beim Erwärmen, in CO_2 und Jod.

Perchloraethan C_2Cl_6, Dreifach-Chlorkohlenstoff, das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf C_2H_5Cl oder $C_2H_4Cl_2$, bildet eine krystallinische, kampherartig riechende Masse, vom sp. Gew. 2,01. Es schmilzt (im Capillarrohr) bei 187—188° (corr.). Bei gew. Druck verdampft es ohne zu schmelzen, da sein kritischer Druck (vergl. Anorg. Chemie, 4. Auflage, p. 92) über 760 mm. liegt; unter einem Druck von 776,7 mm. siedet es bei 185,5°. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Beim Leiten der Dämpfe durch eine rothglühende Röhre zerfällt es in Cl_2 und **Perchloraethylen** C_2Cl_4, das eine bei 121° siedende, bewegliche Flüssigkeit bildet, vom specif. Gew. 1,6226 bei 20°.

Perbromaethan C_2Br_6 ist ein farbloser krystallinischer Körper, der in Alkohol und Aether schwer löslich ist. Bei 200° zerfällt es in Br_2 und **Perbromaethylen** C_2Br_4, das bei 53° schmelzende farblose Krystalle bildet.

Perchlormesol C_4Cl_6, durch Erhitzen von Hexyljodid oder Amylchlorid mit JCl_3 entstehend, schmilzt bei 39° und siedet bei 284° (Ber. **10**, 804).

Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

Unter Nitrokörpern versteht man Kohlenstoffverbindungen, in denen mit Kohlenstoff verbundener Wasserstoff durch die einwerthige Nitrogruppe NO_2 ersetzt ist; der Kohlenstoff ist mit einer Affinität direct an Stickstoff gebunden. Eine allgemeine Bildungsweise der Nitrokörper besteht in der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffverbindungen:

$$C_6H_6 + NO_3H = C_6H_5(NO_2) + H_2O.$$

Die Reaction wird durch die Gegenwart von SO_4H_2 befördert, welche zur Bindung des entstandenen Wassers dient. Die Fettkörper sind jedoch nur ausnahmsweise zu dieser Reaction befähigt, während alle Benzolverbindungen sehr leicht Nitroderivate geben.

Eine allgemeine Methode zur Bildung von Mononitroderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, der Nitro-

aethane, besteht im Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit salpetrigsaurem Silber (V. Meyer):

$$C_2H_5J + AgNO_2 = C_2H_5.NO_2 + AgJ.$$

Zugleich entstehen bei dieser Reaction die isomeren Ester der salpetrigen Säure, wie $C_2H_5.O.NO$ (vergl. dagegen Ber. **15**, **1574**); es verhält sich daher bei dieser Reaction das Silbernitrit scheinbar wie wenn es aus $AgNO_2$ und NO.O.Ag bestände. (Salpetrigsaures Kalium wirkt nicht wie $AgNO_2$). Da aber CH_3J nur Nitromethan bildet und die höhern Alkyljodide in um so grösserer Menge Salpetrigsäure-Ester geben je leichter sie in Alkylene zerfallen, so scheint es, dass die Bildung der Ester durch die Entstehung von Alkylenen bedingt wird, die dann mit HNO_2 die Ester geben (vergl. Ann. **180**, 157 u. Ber. **IX**, 529).

Die Nitrokörper zerfallen meistens beim raschen Erhitzen unter Explosion. Durch Kali- und Natronlauge werden sie nicht zersetzt, während die isomeren Salpetrigsäure-Ester leicht in salpetrige Säure und Alkohol gespalten werden. Durch nascirenden Wasserstoff werden die Mononitrokörper meist zu Amidokörpern reducirt, indem die Gruppe NO_2 in die Amidogruppe NH_2 überführt wird:

$$C_2H_5.NO_2 + 3H_2 = C_2H_5.NH_2 + 2H_2O.$$

Als Nitroverbindungen sind auch diejenigen Producte aufgefasst worden, welche durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd N_2O_4 auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, wie $C_2H_4(NO_2)_2$, $C_5H_{10}(NO_2)_2$ etc. Es scheint aber, dass alle solche Verbindungen keine Nitrokörper, sondern Salpetrigsäure-Ester darstellen, da wenigstens das sog. Dinitroamylen durch Reductionsmittel nicht zu einem Amidoderivat reducirt wird. Dagegen vermögen einige Alkylene C_nH_{2n} durch directe Nitrirung Nitrokörper zu bilden (s. S. 96).

Den Nitrokörpern reihen sich die **Nitrosokörper** an, welche die Nitrosogruppe NO enthalten. Sie entstehen zuweilen bei der Einwirkung von salpetriger Säure, indem 1H-Atom durch NO ersetzt wird (s. die Pseudonitrole, S. 98, u. Ber. 15,3073). Eine andere Gruppe von Nitrosokörper sind die **Nitrosoamine**, wie $(CH_3)_2N.NO$, in denen die Nitrosogruppe an Stickstoff gebunden ist.

Isomer mit diesen Nitrosokörpern sind die **Isonitroso-** oder **Oximidokörper**, wie $(CH_3)_2C{:}N.OH$, welche die 2-werthige Oximidgruppe $=N.OH$ an Kohlenstoff gebunden enthalten. Sie entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure, namentlich auf Körper, welche die Gruppe CH_2 an zwei

CO-Gruppen gebunden enthalten. Ferner durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone R.CO.R und Aldehyde R.COH:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + H_2N.OH = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{:}N.OH + H_2O.$$

Diese Isonitrosokörper werden in der Folge bei den Stammsubstanzen abgehandelt werden. Zu ihnen gehören auch die sog. Alkylnitrolsäuren (S. 95).

Die Nitrosokörper (der Benzolklasse und die Nitrosoamine) geben bei der Einwirkung auf ein Gemenge von Phenol und Schwefelsäure, namentlich nach Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Alkalilauge intensiv blaue Färbungen. Die Isonitrosokörper geben dagegen keine Blaufärbung (Ber. 15, 1529).

Nitroaethane $C_nH_{2n+1}(NO_2)$.

Die Nitroaethane, welche durch Einwirkung von Silbernitrit auf die Alkyljodide gebildet werden (S. 93), sind farblose, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeiten. Sie sind ziemlich beständig, destilliren unzersetzt und explodiren nur schwierig. Sehr bemerkenswerth ist, dass die Nitroaethane einen säureähnlichen Charakter besitzen (abweichend von den Halogensubstitutionsproducten), indem 1 Atom Wasserstoff in ihnen, bei der Einwirkung von Aetzalkalien, durch Metalle vertreten werden kann:

$$CH_3.CH_2(NO_2) + KOH = CH_3.CHK(NO_2) + H_2O.$$

Einen solchen säurebildenden Einfluss äussert die Nitrogruppe stets auf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff; derselbe wird durch den weiteren Eintritt von Halogenen oder Nitrogruppen erhöht, beschränkt sich aber nur auf den Wasserstoff, der mit demselben Kohlenstoffatom verbunden ist. So sind die Körper: $CH_3.CHBr(NO_2)$ Bromnitroaethan, $CH_3.CH(NO_2)_2$ Dinitroaethan, $CH(NO_2)_3$ Nitroform etc. starke Säuren, während die Körper $CH_3.CBr_2(NO_2)$ und $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ β-Dinitropropan etc. neutral reagiren und sich mit Basen nicht verbinden.

Nitromethan $CH_3.NO_2$ entsteht auch beim Kochen von chloressigsaurem Kalium $CH_2Cl.CO_2K$ mit Kaliumnitrit, wobei wahrscheinlich zuerst Nitroessigsäure gebildet wird, die in Nitromethan und Kohlendioxyd zerfällt:

$$CH_2(NO_2).CO_2H = CH_3(NO_2) + CO_2.$$

Es bildet eine angenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und bei 101° siedet. Mit alkoholischer Natronlösung gemengt, giebt es einen krystallinischen Niederschlag $CH_2Na(NO_2) + C_2H_6O$, der über Schwefelsäure den Alkohol verliert. Aus der wässerigen Lösung werden durch Salze der Schwermetalle Metallverbindungen gefällt, wie $CH_2Ag(NO_2)$, welche meist heftig explodiren. Mineralsäuren scheiden aus den Salzen wieder Nitromethan ab. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° wird Nitromethan in Ameisensäure und Hydroxylamin gespalten:

$$CH_3(NO_2) + H_2O = CH_2O_2 = NH_2.OH.$$

Durch Einwirkung von Chlorwasser auf Natriumnitromethan entsteht Chlornitromethan $CH_2Cl(NO_2)$, ein bei 122° siedendes Oel. In gleicher Weise entsteht mit Brom Bromnitromethan $CH_2Br(NO_2)$, ein sehr stechend riechendes Oel, das bei 144° siedet und aus welchem weiter Dibrom- und Tribrom-nitromethan $CHBr_2(NO_2)$ und $CBr_3(NO_2)$ (Brompikrin, S. 100) gebildet werden. Die drei ersteren Körper reagiren sauer und lösen sich in Alkalien.

Nitroaethan $C_2H_5.NO_2$ ist dem Nitromethan ganz ähnlich; es siedet bei 113—114° und hat das specif. Gew. 1,058 bei 13°. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Aethylamin $C_2H_5.NH_2$ verwandelt. Mit conc. Salzsäure auf 140° erhitzt, zerfällt es in Essigsäure und Hydroxylamin. Die Natriumverbindung $CH_3.CHNa.NO_2$ wird durch Eisenchlorid blutroth, durch Kupfersulfat dunkelgrün gefärbt.

Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung von Nitroaethan in wässeriger Kalilauge entstehen Bromnitroaethan $CH_3.CHBr(NO_2)$, ein stechend riechendes Oel, das bei 147° siedet und Dibromnitroaethan $CH_3.CBr_2(NO_2)$ bei 165° siedend. Ersteres reagirt stark sauer und löst sich in Natronlauge zu $CH_3.CNaBr(NO_2)$; letzteres ist neutral und in Alkalien nicht löslich.

α-Nitropropan $C_3H_7.NO_2 = CH_3.CH_2.CH_2.NO_2$ siedet bei 125—127°.

β-Nitropropan $(CH_3)_2CH.NO_2$ siedet bei 115—117°. Beide reagiren sauer und bilden mit Alkalien Salze.

Das Brom-α-nitropropan $CH_3.CH_2.CHBr(NO_2)$, bei 160—165° siedend, reagirt stark sauer und löst sich in Alkalien. Dagegen ist das Dibrom-α-nitropropan $CH_3.CH_2.CBr_2(NO_2)$, bei 185° siedend, ein neutraler, in Alkalien unlöslicher Körper. Ebenso ist das Brom-β-nitropropan $(CH_3)_2CBr(NO_2)$, bei 148—150° siedend, ein neutraler Körper (s. S. 94).

Nitrobutane $C_4H_9.NO_2$ (vergl. Butylalkohole). Das Normalnitrobutan $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NO_2$ siedet bei 151° und giebt durch

wie $(C_2H_4N_2O)_2$, welche vielleicht den Azokörpern der Benzolklasse entsprechen (Ann. **214**, 328).

Die mit den Alkylnitrolsäuren isomeren Pseudonitrole, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die secundären Nitroaethane entstehend (S. 96):

$$\underset{\text{Isonitropropan}}{(CH_3)_2CH(NO_2)} + NO.OH = (CH_3)_2C{<}^{NO_2}_{NO} + H_2O$$

sind als Nitro-nitrosoverbindungen aufzufassen. Es sind krystallinische Körper, die in festem Zustande farblos, in geschmolzenem Zustande aber oder gelöst (in Alkohol, Aether, Chloroform) eine tiefblaue Farbe zeigen. Sie reagiren neutral und sind in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. Durch Chromsäure werden sie, in Eisessig gelöst, zu Dinitrokörpern oxydirt.

Propylpseudonitrol $(CH_3)_2C{<}^{NO_2}_{NO}$, Nitro-nitrosopropan, ein weisses Pulver, das aus Alkohol in farblosen glänzenden Prismen krystallisirt. Schmilzt bei 76° zu einer dunkelblauen Flüssigkeit und zersetzt sich in Stickoxyde und Dinitropropan. Mit Chromsäure bildet es β-Dinitropropan und Aceton.

Butylpseudonitrol $^{C_2H_5}_{CH_3}{>}C{<}^{NO_2}_{NO}$ eine farblose Krystallmasse, die bei 58° schmilzt; geschmolzen oder gelöst ist es tiefblau.

Dinitroderivate der Aethane entstehen durch Oxydation der Pseudonitrole und durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Monobromderivate der Nitroaethane:

$$CH_3.CHBr(NO_2) + NO_2K = CH_3.CH{<}^{NO_2}_{NO_2} + KBr.$$

Ferner werden sie auch aus Acetonen durch Einwirkung von conc. Salpetersäure gebildet. So entsteht aus Diaethylketon $(C_2H_5)_2CO$ Dinitroaethan, aus Dipropylketon $(C_3H_7)_2CO$ α-Dinitropropan etc. (Ber. **12**, 287). In analoger Weise entstehen sie auch aus den alkylirten Acetessigsäureestern (s. diese) beim Erwärmen mit Salpetersäure (Ber. **15**, 1495):

$$CH_3.CO.C(R)H.CO_2.C_2H_5 \text{ giebt } CH_3.CO_2H + C(R)H(NO_2)_2 + CO_2.$$

Dinitroaethan $CH_3.CH(NO_2)_2$, aus Bromnitroaethan, ist ein farbloses Oel, vom sp. Gew. 1,35 bei 23°; siedet bei 185—186°. Durch Zinn und Salzsäure wird es in Hydroxylamin, Aldehyd und Essigsäure gespalten. Es reagirt stark sauer und löst sich in Kalilauge zu $CH_3.CK(NO_2)_2$, das in gelben Prismen krystallisirt. Mit Brom entsteht $CH_3.CBr(NO_2)_2$, ein nicht destillirbares Oel.

α-**Dinitropropan** $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$, aus Bromnitropropan, ist ein farbloses Oel, vom sp. Gew. 1,258 bei 22⁰; siedet bei 189⁰. Reagirt sauer und löst sich in Alkalien zu Salzen.

β-**Dinitropropan** $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Isobuttersäure und Isovaleriansäure (Ber. 15, 2325), bildet weisse kampferähnliche Krystalle, schmilzt bei 53⁰ und siedet bei 185,5⁰. Es ist neutral und in Alkalien unlöslich. Durch Zinn und Salzsäure wird es in Aceton und Hydroxylamin gespaltet.

β-**Dinitrobutan** $CH_3.CH_2.C(NO_2)_2.CH_3$, aus Butylpseudonitrol, siedet bei 199⁰ und löst sich nicht in Alkalien. Mit Zinn und Salzsäure giebt es Hydroxylamin und Methylaethylketon.

Unter den durch Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Nitrokörpern sind zu bemerken:

Nitroform $CH(NO_2)_3$, Trinitromethan, bildet sich in geringer Menge bei der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen. Am bequemsten gewinnt man es aus dem Trinitroacetonitril $C_2(NO_2)_3N$ (siehe dieses). Kocht man letzteres mit Wasser, so entsteht unter Entwickelung von Kohlendioxyd das Ammoniumsalz des Nitroform's:

$$\underset{\text{Trinitroacetonitril}}{C(NO_2)_3.CN} + 2H_2O = \underset{\text{Nitroform-ammonium}}{C(NO_2)_3.NH_4} + CO_2,$$

als ein gelber krystallinischer Körper, aus welchem durch conc. Schwefelsäure das freie Nitroform ausgeschieden wird.

Das Nitroform bildet ein farbloses dickes Oel, das unter +15⁰ zu einer in Würfeln krystallisirenden Masse erstarrt. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser mit gelber Farbe. Bei raschem Erhitzen explodirt es.

Das Nitroform verhält sich wie eine starke Säure; die Gegenwart der drei Nitrogruppen ertheilt dem mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoff den sauren Charakter. Es verbindet sich daher mit Ammoniak und den Alkalien zu Salzen, wie $C(NO_2)_3K$, aus welchen durch Säuren wieder Nitroform ausgeschieden wird (v. S. 94). Der Wasserstoff des Nitroform's kann ferner auch durch Brom und NO_2 vertreten werden.

Bromnitroform $C(NO_2)_3Br$, Bromtrinitromethan, entsteht, wenn man ein Gemenge von Nitroform mit Brom einige Tage im Sonnenlicht stehen lässt; schneller durch Eintragen von Brom in

die wässerige Lösung des Quecksilbersalzes von Nitroform. Es erstarrt in der Kälte zu einer weissen Krystallmasse, die bei +12° schmilzt. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unzersetzt.

Tetranitromethan $C(NO_2)_4$, Nitrokohlenstoff, wird durch Erwärmen von Nitroform mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Es ist ein farbloses Oel, das krystallinisch erstarrt und bei 13° schmilzt. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Es ist sehr beständig und explodirt nicht beim Erhitzen, sondern destillirt unzersetzt bei 126°.

Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$, Nitrochloroform, entsteht häufig bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gechlorte Kohlenstoffverbindungen (wie Chloral), wie auch bei der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk auf Nitrokörper (wie Knallquecksilber, Pikrinsäure und Nitromethan).

Zur Gewinnung von Chlorpikrin rührt man 10 Th. frischen Chlorkalk mit Wasser zu einem dicken Brei an, bringt das Gemenge in eine Retorte und fügt die auf 30° erwärmte, gesättigte Lösung von 1 Th. Pikrinsäure hinzu. Die Einwirkung findet dann meist ohne weiteres Erwärmen statt, und es destillirt mit den Wasserdämpfen Chlorpikrin über (Ann. **139**, 111).

Das Chlorpikrin ist eine farblose, bei 112° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1,692 bei 0°. Es besitzt einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Bei raschem Erhitzen explodirt es. Bei der Einwirkung von Essigsäure und Eisen wird es zu Methylamin reducirt:

$$CCl_3(NO_2) + 6H_2 = CH_3.NH_2 + 3HCl + 2H_2O.$$

Brompikrin $CBr_3(NO_2)$ entsteht ähnlich dem Chlorpikrin durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Calciumhypobromit (Calciumhydrat und Brom), ferner durch Einwirkung von Brom auf Nitromethan (S. 95). Es ist dem Chlorpikrin sehr ähnlich und erstarrt unter +10°. Im Vacuum kann es unzersetzt destillirt werden.

Alkohole, Säuren und deren Derivate.

Von den Kohlenwasserstoffen, den einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, leiten sich alle anderen Verbindungen durch Vertretung der Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ab. Die verschiedenen chemischen Körperfamilien, in ihren specifischen Eigenschaften, sind durch

das Vorhandensein solcher substituirenden Seitengruppen charakterisirt. So enthalten die Alkohole die Gruppe OH, die Aldehyde die Gruppe CHO, die Säuren die Gruppe CO_2H etc. Wir werden in Folgendem die Kohlenstoffverbindungen nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Seitengruppen, die eines fernern Austausches fähig sind, betrachten — als einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige etc. Verbindungen. An jede dieser Gruppen reihen sich dann andere, in nahem genetischen Zusammenhang mit ihnen stehende Körper.

Durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe durch die Hydroxylgruppe OH entstehen die einwerthigen Alkohole z. B. $C_2H_5.OH$, in denen der Wasserstoff der Gruppe OH eines weitern Austausches fähig ist. Ihnen entsprechen die einwerthigen Thioalkohole oder Mercaptane — wie Aethylmercaptan $C_2H_5.SH$. Durch Bindung zweier einwerthiger Alkoholradicale an ein Sauerstoffatom entstehen die Aether; ihnen entsprechen die Thioaether oder Schwefelalkyle:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!O \qquad \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!S$$

Aethylaether — Schwefelaethyl.

Als weitere Verbindungen der Alkoholradicale erscheinen die Amine $C_2H_5.NH_2$, Phosphine und die sog. metallorganischen Verbindungen.

Werden 2 Atome Wasserstoff einer Methylgruppe CH_3 der Kohlenwasserstoffe durch 1 Atom Sauerstoff vertreten, so entstehen die Aldehyde, welche leicht durch Oxydation der Alkohole erhalten werden können:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH} + O = \underset{\text{Aethylaldehyd.}}{CH_3.CHO} + H_2O$$

Die Gruppe CHO (Aldehydgruppe) ist für die Aldehyde charakteristisch. Werden 2 Atome Wasserstoff eines mittelständigen C-Atoms (s. S. 24) durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt, so entstehen die Ketone, wie

$$CH_3.CO.CH_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO \quad \text{Dimethylketon,}$$

welche durch die an zwei Alkyle gebundene Gruppe CO charakterisirt sind.

Ersetzt man in den Alkoholen die 2 Atome Wasserstoff des mit OH verbundenen Kohlenstoffs durch O, so entstehen die einbasischen Säuren:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \\ \text{Aethylalkohol} \end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \\ \text{Essigsäure.} \end{matrix}$$

Das Charakteristikon der Carbonsäuren ist die Carboxyl genannte Gruppe —CO.OH, in welcher der Wasserstoff leicht durch Metalle unter Bildung von Salzen ersetzt werden kann. Anderseits können die Säuren als Verbindungen von Hydroxyl OH mit den restirenden Atomgruppen (wie $CH_3.CO = C_2H_3O$, Acetyl), welche man als Säureradicale bezeichnet, betrachtet werden. Aehnlich den Alkoholradicalen vermögen die Säureradicale weitere Verbindungen einzugehen, wie

$$\begin{matrix} C_2H_3O.Cl \\ \text{Acetylchlorid} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_3O \searrow \\ \quad\quad O \\ C_2H_3O \nearrow \\ \text{Acetyloxyd} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_3O.NH_2 \\ \text{Acetylamid.} \end{matrix}$$

Der empirische Zusammenhang zwischen den Alkoholen, Aldehyden (oder Ketonen) und Säuren ist aus folgenden Formeln ersichtlich:

$$\begin{matrix} C_2H_6O \\ \text{Alkohol} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_4O \\ \text{Aldehyd} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_4O_2 \\ \text{Säure.} \end{matrix}$$

Ganz in derselben Weise wie von den Grenzkohlenwasserstoffen, leiten sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen (den Alkylenen und Acetylenen) ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. ab.

Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen der Kohlenwasserstoffe durch Hydroxyde entstehen die zweiwerthigen Alkohole, welche auch Glycole genannt werden:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} \quad \text{Aethylenglycol.}$$

In denselben können zweimal zwei H-atome durch Sauerstoff vertreten werden, wodurch die zweiwerthigen einbasischen und die zweiwerthigen zweibasischen Säuren entstehen:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \\ \text{Zweiwerthige einbasische Säure} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \\ \text{Zweibasische Säure.} \end{matrix}$$

[illegible] der in
[illegible] nd man
[illegible] droxyle

[illegible] thigen
[illegible] ei- und

[illegible] Säuren,
[illegible] lgender

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible] sische
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible] CO_2H CO_2H CO_2H [illegible] ballylsäure
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible] $O_3(OH)_4$ [illegible] ensäure
[illegible]	[illegible]	[illegible]	—

Einwerthige Verbindungen.

Einwerthige Alkohole.

Die einwerthigen Alkohole enthalten eine Hydroxylgruppe OH; der zweiwerthige Sauerstoff verbindet das einwerthige Alkoholradical mit Wasserstoff: $CH_3.O.H$, Methylalkohol. Dieser Alkohol-Wasserstoff zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, bei der Einwirkung von Säuren auf Alkohole, durch Säureradicale ersetzt zu werden, wodurch die zusammengesetzten Aether oder **Ester** entstehen, welche den Mineralsalzen entsprechen:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5.OH} + NO_2.OH = \underset{\text{Salpetersäure-aethylester oder Aethylnitrat.}}{C_2H_5.O.NO_2} + H_2O$$

Der Alkoholwasserstoff kann ferner auch durch Alkyle und durch Alkalimetalle vertreten werden:

$$\underset{\text{Aethylmethylaether}}{C_2H_5.O.CH_3} \qquad \underset{\text{Natriumaethylat.}}{C_2H_5.ONa}$$

Structur der einwerthigen Alkohole. Die möglichen Isomerien der Alkohole lassen sich leicht von den Kohlenwasserstoffen ableiten und entsprechen ganz den Isomerien der Monohalogenproducte (S. 28). Für die ersten zwei Glieder der Grenzalkohole ist nur ein Structurfall möglich:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3.OH} \qquad \underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH}$$

Vom Propan $C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$ leiten sich zwei Isomere ab:

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{CH_3.CH_2.CH_2.OH} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3.CH(OH).CH_3}.$$

Der Formel C_4H_{10} (S. 57) entsprechen zwei Isomere:

$$\underset{\text{Normalbutan}}{CH_3.CH_2.CH_2.CH_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Isobutan}}{CH(CH_3)_3};$$

von jedem leiten sich zwei isomere Alkohole ab:

$$\underset{\text{Prim. Butylalkoh.}}{\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_2.OH\end{array}\right.} \quad \text{u.} \quad \underset{\text{Secund. Butylalkoh.}}{\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\\CH.OH\\CH_3\end{array}\right.} \quad \underset{\text{Prim. Isobutylalkoh.}}{CH\begin{array}{l}\diagup CH_3\\-CH_2.OH\\\diagdown CH_3\end{array}} \quad \text{u.} \quad \underset{\text{Tert. Isobutylalkoh.}}{C(OH)\begin{array}{l}\diagup CH_3\\-CH_3\\\diagdown CH_3\end{array}}$$

Eine sehr anschauliche Art der Formulirung der Alkohole ist folgende. Man betrachtet sie als Derivate des Methylalkohols oder **Carbinols** $CH_3.OH$. Durch Ersetzung eines

Wasserstoffatomes im Carbinol durch Alkyle (S. 32) entstehen die primären Alkohole:

$$C\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\H\\OH\end{matrix}\right. = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2.OH\end{matrix} \qquad C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\\OH\end{matrix}\right. = \begin{matrix}C_2H_5\\|\\CH_2.OH\end{matrix}$$

Methylcarbinol oder Aethylalkohol — Aethylcarbinol oder Propylalkohol.

Wenn die ersetzende Gruppe normale Structur (S. 24) besitzt, so heissen die primären Alkohole normale. In den primären Alkoholen ist das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom noch mit 2 Wasserstoffatomen verbunden. Sie können daher durch Oxydation in Aldehyde (welche die Gruppe COH enthalten) und in Säuren (mit der Carboxylgruppe CO_2H) übergehen (v. S. 102):

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2.OH\end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix}CH_3\\|\\COH\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OH.\end{matrix}$$

Prim. Alkohol — Aldehyd — Säure.

Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen im Carbinol $CH_3.OH$ durch Alkyle entstehen die secundären Alkohole:

$$C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{matrix}\right. = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH.OH\\|\\CH_3\end{matrix} \qquad C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\\OH\end{matrix}\right. = \begin{matrix}C_2H_5\\|\\CH.OH\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Dimethylcarbinol oder Isopropylalkohol — Aethyl-Methylcarbinol oder Isobutylalkohol.

In den secundären Alkoholen ist das an Hydroxyl gebundene Kohlenstoffatom nur noch mit einem Wasserstoffatom verbunden. Sie können daher keine entsprechenden Aldehyde und Säuren bilden. Bei der Oxydation gehen sie in Ketone über (Seite 101):

$$C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{matrix}\right. \text{ giebt } C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\O\end{matrix}\right. = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO$$

Dimethylcarbinol — Aceton.

Sind schliesslich alle drei Wasserstoffatome im Carbinol durch Alkyle ersetzt, so entstehen die tertiären Alkohole:

$$C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{matrix}\right. = \begin{matrix}CH_3\diagdown\\CH_3-\\CH_3\diagup\end{matrix}C.OH$$

Trimethylcarbinol

Die tertiären Alkohole vermögen keine entsprechenden Aldehyde, Säuren oder Ketone zu bilden. Bei der Einwirkung starker Oxydationsmittel erleiden sie eine Zersetzung, wobei Säuren mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen entstehen.

Demnach enthalten die primären Alkohole die Gruppe $CH_2.OH$ gebunden an *ein* Alkoholradical (oder im Methylalkohol an Wasserstoff); den secundären Alkoholen ist die an 2 Alkyle gebundene Gruppe CH.OH eigen; während in den tertiären Alkoholen das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom noch mit 3 Alkylen verkettet ist:

$R.CH_2.OH$	$\begin{matrix}R\searrow \\ R\nearrow\end{matrix}CH.OH$	$\begin{matrix}R\searrow \\ R-C.OH \\ R\nearrow\end{matrix}$
Prim. Alkohol	Secund. Alkohol	Tert. Alkohol.

Die secundären und tertiären Alkohole werden auch, im Unterschiede von den primären oder wahren Alkoholen, als Pseudoalkohole bezeichnet; gemeinsam mit letzteren kommt ihnen die Fähigkeit zu, Ester zu bilden (S. 104).

Bildungsweisen der Alkohole. Die wichtigsten allgemeinen Methoden zur Darstellung der einwerthigen Alkohole sind folgende:

1) Ersetzung des Halogens der monosubstituirten Kohlenwasserstoffe durch Hydroxyl. Es geschieht dies am leichtesten durch Einwirkung von frischgefälltem feuchtem Silberoxyd, welches hierbei wie ein Hydroxyd wirkt:

$$C_2H_5J + AgOH = C_2H_5.OH + AgJ.$$

In vielen Fällen geschieht die Umwandlung zweckmässiger durch Erhitzen der Halogenverbindungen mit Bleioxyd und Wasser, wobei die Bildung von Alkylenen vermieden wird.

Die Jodide sind hierbei reactionsfähiger als die Chloride oder Bromide. Auch durch Erhitzen mit Wasser allein findet bei höherer Temperatur eine theilweise Umsetzung der Halogenverbindungen in Hydroxyde statt. Besonders leicht reagiren die Halogenverbindungen der secundären und tertiären Radicale, die mit 10—15 Volum Wasser auf 100° längere Zeit erhitzt, vollständig in die Alkohole umgewandelt werden können (Ann. **186**, 390).

Die tertiären Alkyljodide werden durch Wasser schon bei gew. Temperatur in Alkohole umgewandelt; mit Methylalkohol auf 100° erhitzt, setzen sie sich in Alkohole und Methyljodid um (Ann. **220**, 158).

Zweckmässiger ist es häufig, die Halogenverbindungen zuerst durch Erhitzen mit essigsaurem Silber oder Kalium in Essigsäure-Ester überzuführen:

$$C_2H_5Br + \underset{\text{Essigsäure-Kalium}}{C_2H_3O.OK} = \underset{\text{Essigsäure-Aethylester,}}{C_2H_5.O.C_2H_3O} + KBr,$$

aus welchem dann durch Kochen mit Kali- oder Natronlösung (durch Verseifen) die Alkohole gewonnen werden:

$$C_2H_5.O.C_2H_3O + KOH = C_2H_5.OH + C_2H_3O.OK.$$

2) Zersetzung der Aetherschwefelsäuren durch Kochen mit Wasser:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown OH\end{matrix}} + H_2O = C_2H_5.OH + SO_4H_2.$$

Die Aetherschwefelsäuren aber können leicht durch directe Vereinigung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure gewonnen werden (vergl. S. 65):

$$C_2H_4 + SO_4H_2 = SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5. \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Eine ähnliche Umwandlung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Alkohole wird vermittelst der unterchlorigen Säure erreicht; die zunächst entstehenden Chlorderivate werden weiter durch nascirenden Wasserstoff umgewandelt:

$$\begin{matrix}CH_2 \\ \Vert \\ CH_2\end{matrix} + ClOH = \begin{matrix}CH_2Cl \\ | \\ CH_2\,OH\end{matrix} \quad \text{und}$$

$$C_2H_4Cl.OH + H_2 = C_2H_5.OH + HCl.$$

Manche Alkylene (wie Iso- und Pseudobutylen) lösen sich direct in verdünnter Salpetersäure, unter Aufnahme von Wasser, zu Alkoholen (Ann. **180**, 245).

3) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Aldehyde und Ketone, wobei die ersteren primäre, letztere aber secundäre Alkohole bilden (vergl. S. 105):

$$\underset{\text{Propylaldehyd}}{CH_3.CH_2.CHO} + H_2 = \underset{\text{Propylalkohol.}}{CH_3.CH_2.CH_2.OH}$$

$$\underset{\text{Aceton}}{\begin{matrix}CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup\end{matrix}CO} + H_2 = \underset{\text{Isopropylalkohol.}}{\begin{matrix}CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup\end{matrix}CH.OH}$$

Diese Reduction kann durch Natriumamalgam bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure bewirkt werden. Zweckmässiger wendet man Eisenfeile und 50% Essigsäure an (Lieben), oder Zinkstaub und Eisessig, wobei zunächst die Essigsäureester gebildet werden (Ber. **16**, 1715).

4) Eine sehr bemerkenswerthe synthetische Methode, welche zur Entdeckung der **tertiären** Alkohole geführt hat, besteht in der Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkyle auf die Chloride der Säureradicale und in der weiteren Umwandlung des Reactionsproductes mit Wasser (Butlerow). So wird aus Acetylchlorid und Zinkmethyl das Trimethylcarbinol $(CH_3)_3C.OH$ gebildet:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.COCl} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Trimethylcarbinol.}}{CH_3.C(CH_3)_2.OH}$$

Man fügt das Säurechlorid (1 Mol.) tropfenweise zu dem in Eis gekühlten Zinkalkyl (2 Mol.) und lässt in der Kälte einige Stunden stehen bis die Masse krystallinisch erstarrt ist. Alsdann lässt man noch 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und zersetzt dann das Product mit Eiswasser. Bei früherer Einwirkung von Wasser entstehen Ketone (Ann. 188, 121 u. 113).

Der Mechanismus der Reaction verläuft in 3 Phasen. Zunächst wirkt nur 1 Mol. des Zinkalkyles ein:

$$1)\ \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix}} + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C\begin{cases}CH_3\\ O.Zn.CH_3.\\ Cl\end{cases}$$

Der entstandene Körper bildet mit dem 2. Mol. Zinkalkyl ein krystallinisches Product, welches sogleich mit Wasser zersetzt Aceton giebt. Bei längerem Stehen jedoch findet eine weitere Reaction statt:

$$2)\ CH_3.C\begin{cases}CH_3\\ O.Zn.CH_3\\ Cl\end{cases} + (ZnCH_3)_2 = CH_3.C\begin{cases}CH_3\\ O.ZnCH_3\\ CH_3\end{cases} + Zn\begin{cases}Cl\\ CH_3.\end{cases}$$

Lässt man nun Wasser einwirken, so entsteht aus dem ersteren Körper ein tertiärer Alkohol, nach der Gleichung:

$$CH_3.C\begin{cases}CH_3\\ O.ZnCH_3\\ CH_3\end{cases} + H_2O = CH_3.C\begin{cases}CH_3\\ OH\\ CH_3\end{cases} + ZnO + CH_4.$$

Nimmt man zur zweiten Phasis die Zinkverbindung eines anderen Radicals, so gelingt es dieses einzuführen und so tertiäre Alkohole mit 2 oder 3 verschiedenen Alkylen zu erhalten. (Ann. 175, 261 u. 188, 110, 122.)

Bemerkenswerth ist, dass nur Zinkmethyl und Zinkaethyl tertiäre Alkohole bilden, während mit Zinkpropyl nur secundäre Alkohole entstehen (Ber. 16, 2284).

5) In ganz analoger Weise wie aus den Säurechloriden tertiäre Alkohole, entstehen aus Ameisensäureestern bei der Einwirkung von Zinkalkylen (oder einfacher von Alkyljodiden und Zink), durch Einführung von zwei Alkylen, **secundäre**

Alkohole. Es werden zunächst krystallinische Zwischenproducte gebildet, welche mit Wasser die Alkohole geben:

$$\underset{\text{Ameisensäureester}}{HC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}} \text{ giebt } HC\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -O.ZnCH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \text{ und } \underset{\text{Dimethyl-carbinol.}}{HC\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -OH\\ \diagdown CH_3\end{matrix}}$$

Wendet man bei der zweiten Phasis der Reaction ein anderes Zinkalkyl an, oder wirkt man mit einem Gemenge von 2 Alkyljodiden und Zink ein, so lassen sich auch hier zwei verschiedene Alkyle einführen (Ann. **175**, 362, 374).

In ähnlicher Weise wirken Zink und Allyljodid (nicht aber Aethyljodid) auf Essigsäureester, wobei zwei Allylgruppen eingeführt und ungesättigte tertiäre Alkohole gebildet werden (Ann. **185**, 175):

$$\underset{\text{Essigsäureester}}{CH_3.C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}} \text{ giebt } CH_3.C\begin{matrix}\diagup C_3H_5\\ -O.ZnJ\\ \diagdown C_3H_5\end{matrix} \text{ und } \underset{\text{Methyl-diallylcarbinol.}}{CH_3.C\begin{matrix}\diagup C_3H_5\\ -OH\\ \diagdown C_3H_5\end{matrix}}$$

Lässt man Zinkalkyle auf Aldehyde einwirken, so tritt nur eine Alkylgruppe ein, und das Reactionsproduct der ersten Phasis bildet mit Wasser einen secundären Alkohol (vergl. Ann. **213**, 369, Ber. **14**, 2557):

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} \text{ giebt } CH_3.CH\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown O.ZnC_2H_5\end{matrix} \text{ und } \underset{\text{Methyl-aethylcarbinol.}}{CH_3.CH\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix}}$$

In ähnlicher Weise entstehen aus den Ketonen bei Einwirkung von Zink und Allyljodid (nicht aber von Aethyljodid), durch Einführung einer Allylgruppe, ungesättigte tertiäre Alkohole:

$$\underset{\text{Dimethylketon}}{\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}CO} \text{ giebt } \begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup C_3H_5\\ \diagdown ZnJ\end{matrix} \text{ und } \underset{\text{Dimethyl-allylcarbinol.}}{\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup C_3H_5\\ \diagdown OH\end{matrix}}$$

6) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Chloride der Säureradicale oder die Anhydride der Säuren:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.COCl} + 2H_2 = CH_3.CH_2.OH + HCl$$

$$\underset{\text{Essigsäure-Anhydrid.}}{\begin{matrix}C_2H_3O\diagdown\\ C_2H_3O\diagup\end{matrix}O} + 2H_2 = C_2H_5.OH + C_2H_3O.OH$$

Es entstehen hierbei wahrscheinlich zunächst Aldehyde, die dann zu den Alkoholen reducirt werden (s. S. 107). Man gewinnt nach dieser Reaction nur primäre Alkohole; als Reductionsmittel dient Natriumamalgam oder besser Natrium (Ber. **9**, 1312).

7) Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Amine:

$$C_2H_5.NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

Bei den höheren Alkylaminen finden hierbei häufig Umlagerungen statt, indem anstatt primärer Alkohole secundäre Alkohole gebildet werden (vergl. Ber. **16**, 744).

Ausser nach diesen allgemeinen Methoden, bilden sich die Alkohole noch bei verschiedenen anderen Reactionen. Practisch wichtig ist ihre Bildung bei der geistigen Gährung der Zuckerarten unter dem Einfluss der Hefe. Der Methylalkohohl entsteht in ansehnlicher Menge bei der trockenen Destillation von Holz. Sodann finden sich viele Alkohole in Form verschiedener Verbindungen, namentlich als zusammengesetzte Aether organischer Säuren, als fertige Naturproducte vor.

Umwandlung der primären Alkohole in secundäre und tertiäre. Durch Wasserabspaltung gehen die primären Alkohole in ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} über (S. 63). Behandelt man diese mit concentrirter HJ-Säure, so entstehen Jodide der secundären Alkoholradicale, indem sich Jod nicht an das endständige, sondern an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom bindet (vergl. S. 76). Durch Behandlung dieser Jodide mit Silberoxyd entstehen dann secundäre Alkohole. Die successive Umwandlung entspricht den Formeln:

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ | & | & | & | \\ CH_2 & CH & CHJ & CH.OH \\ | & \| & | & | \\ CH_2.OH & CH_2 & CH_3 & CH_3 \\ \text{Propylalkohol} & \text{Propylen} & \text{Isopropyljodid} & \text{Isopropylalkohol.} \end{array}$$

Ganz in derselben Weise werden die primären Alkohole, in denen die Gruppe $CH_2.OH$ mit einem secundären Radical verbunden ist, in tertiäre Alkohole übergeführt:

$$\begin{array}{ccc} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CH.CH_2.OH & \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C{=}CH_2 & \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CJ_CH_3 \text{ und} \\ \text{Isobutylalkohol} & \text{Isobutylen} & \text{Tertiäres Butyljodid} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C(OH).CH_3 \\ \text{Tertiärer Butylalkohol.} \end{array}$$

Bequemer geschieht die Umwandlung mittelst Schwefelsäure. Die aus den Alkylenen C_nH_{2n} entstehenden Aetherschwefelsäuren (S. 65) enthalten den Schwefelsäurerest gebunden an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & & & & CH_3 \\ | & & & & | \\ CH & + & HO.SO_2.OH & = & CH.O.SO_3H \\ \| & & & & | \\ CH_2 & & & & CH_3 \end{array}$$

Durch Kochen der Aetherschwefelsäuren mit Wasser entsteht dann der entsprechende Alkohol.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Alkohole sind neutrale, weder basisch noch sauer reagirende Körper. Sie zeigen aber darin eine Aehnlichkeit mit den Basen (den basischen Hydroxylverbindungen), dass sie bei der Zusammenwirkung mit Säuren Ester (zusammengesetzte Aether) bilden, die den Salzen entsprechen. Hierbei wird der Wasserstoff der OH-Gruppe durch das Säureradical ersetzt (S. 104). Ebenso kann der Alkoholwasserstoff durch Na und K vertreten werden, wodurch die sog. Metallalkoholate entstehen.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Alkohole eine ähnliche Gradation mit Zunahme des Moleculargewichtes, wie andere Körper homologer Reihen. Die niederen Alkohole sind bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeiten, von charakteristischem Alkoholgeruch; die mittleren sind mehr ölig und in Wasser schwerlöslich, während die höheren feste, krystallinische Körper darstellen, ohne Geruch und Geschmack, die den Fetten ähnlich sind. Die Siedepunkte steigen regelmässig (bei gleicher Structur) mit Erhöhung des Moleculargewichts, und zwar um etwa 19° für die Differenz von CH_2. Die primären Alkohole sieden höher (um etwa 5°) als die isomeren secundären, die secundären höher als die tertiären; auch hier zeigt es sich, dass mit Anhäufung von Methylgruppen die Siedepunkte erniedrigt werden (s. S. 55). Die höheren Glieder sind nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerfallen theilweise bei der Destillation in Wasser- und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (S. 63).

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln (wie Kaliumchromat und Schwefelsäure) gehen die primären Alkohole zuerst in Aldehyde, dann in Säuren über; die secundären bilden Kentone, während die tertiären Alkohole eine Zersetzung erleiden (S. 105). Sehr leicht lassen sich die drei Arten von Alkoholen unterscheiden, wenn man sie in ihre Jodide und dann in die Nitroverbindungen überführt, welche die charakteristischen Farbenreactionen geben (s. S. 96).

Die primären und secundären Alkohole geben mit Essigsäure erhitzt Essigsäureester, die tertiären Alkohole hingegen spalten hierbei Wasser ab und bilden Alkylene (Ann. 220, 165).

Durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren, oder besser mit den Halogenverbindungen des Phosphors, werden die

Alkohole in die entsprechenden Haloidverbindungen überführt (vergl. S. 77):

$$C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$$
$$C_2H_5.OH + PCl_5 = C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl.$$

Man bezeichnet daher diese Derivate auch als Halogenester der Alkohole.

Indem man auf die so erhaltenen Haloidverbindungen mit nascirendem Wasserstoff einwirkt, erreicht man die Rückwandelung der Alkohole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Andere Umwandlungen der Alkohole werden im Weiteren besprochen werden.

---

1. Grenzalkohole $C_nH_{2n+1}.OH$.

Methylalkohol	CH_4O	$= CH_3.OH$
Aethylalkohol	C_2H_6O	$= C_2H_5.OH$
Propylalkohole	C_3H_8O	$= C_3H_7.OH$
Butylalkohole	$C_4H_{10}O$	$= C_4H_9.OH$
Amylalkohole	$C_5H_{12}O$	$= C_5H_{11}.OH$
Hexylalkohole	$C_6H_{14}O$	$= C_6H_{13}.OH$
Heptylalkohole	$C_7H_{16}O$	$= C_7H_{15}.OH$ etc.
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	$= C_{16}H_{33}.OH$
Cerylalkohol	$C_{27}H_{56}O$	$= C_{27}H_{55}.OH$
Melissylalkohol	$C_{30}H_{62}O$	$= C_{30}H_{61}.OH$

1. **Methylalkohol** CH_3OH, Holzgeist, findet sich in den Producten der trockenen Destillation des Holzes. Die Methylgruppe kommt in verschiedenen Naturprodukten vor, und kann aus ihnen als Methylalkohol abgeschieden werden. So kann aus dem Gaultheriaöl, dem Methylester der Salicylsäure, durch Kochen mit Kalilauge Methylalkohol gewonnen werden.

Der Methylalkohol ist eine bewegliche Flüssigkeit, von geistigem Geruch, die bei 66° siedet (die scheinbare Siedetemperatur kann nach der Natur des Gefässes sehr variiren); sein sp. Gew. beträgt 0,796 bei 20°. Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Die Mischungen mit Wasser zeigen ein nahezu gleiches specif. Gewicht, wie die Gemenge von Aethylalkohol mit Wasser von gleichem Gehalt.

Zur Gewinnung von Methylalkohol wird das durch Destillation von Holz gewonnene wässerige Destillat, welches Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Essigsäure-Methylester und einige andere Körper enthält, über gebrannten Kalk destillirt. Der so gewonnene rohe Holzgeist enthält noch hauptsächlich Aceton. Zur weitern Reinigung wird er mit wasserfreiem Chlorcalcium gemengt, mit welchem er eine krystallinische Verbindung bildet. Letztere wird abgeschieden, durch Trocknen vom Aceton befreit und dann durch Destillation mit Wasser zersetzt, wobei reiner wässeriger Methylalkohol übergeht, der durch Kalk entwässert werden kann. In ganz reinem Zustande erhält man den Methylalkohol durch Zersetzen des schön krystallisirenden Oxalsäure-methylesters oder des leicht darstellbaren Ameisensäureesters mit Kalilauge.

Um im Methylalkohol eine Beimengung von Aethylalkohol zu erkennen, erhitzt man ihn mit conc. Schwefelsäure, wobei aus letzterem Aethylen entsteht, während aus dem Methylalkohol in Wasser löslicher Methylaether gebildet wird Zur quantitativen Bestimmung von Methylalkohol im Holzgeist führt man ihn durch Einwirkung von Jodphosphor in Methyljodid CH_3J über (Ber. 9, 1928); der Acetongehalt lässt sich mittelst der Jodoformreaction bestimmen (Ber. 13, 1000).

Der Holzgeist wird zum Brennen und zur Bereitung von Firnissen benutzt. Er vereinigt sich direct mit Calciumchlorid zu der Verbindung $CaCl_2.4CH_4O$, die in glänzenden sechsseitigen Tafeln krystallisirt; der Methylalkohol verhält sich in ihr ähnlich wie Krystallwasser. Kalium und Natrium lösen sich in wasserfreiem Methylalkohol zu Alkoholaten, wie $CH_3.ONa$ (siehe Kaliumaethylat, S. 115). Baryumoxyd löst sich im Methylalkohol zu einer krystallinischen Verbindung ($BaO.2CH_4O$).

Mit Natronkalk geglüht bildet Methylalkohol ameisensaures Natrium:

$$CH_3.OH + NaOH = CHO.ONa + 2H_2.$$

Durch Oxydationsmittel, wie auch durch Luft bei Gegenwart von Platinmohr, wird der Methylalkohol zu Formaldehyd und Ameisensäure oxydirt.

2. **Aethylalkohol** $C_2H_5.OH$, Weingeist, kann aus Aethylchlorid C_2H_5Cl, wie auch aus Aethylen C_2H_4, nach den angegebenen allgemeinen Methoden gewonnen werden (vergl. S. 107). Practisch wichtig ist seine Bildung bei der geistigen Gährung verschiedener Zuckerarten, wie Traubenzucker, Invertzucker, Maltose. Diese Gährung wird durch den Lebens-

prozess der Hefezellen hervorgerufen; sie findet nur in verdünnter wässeriger Lösung statt, bei Temperaturen von 5—30°, und verlangt die Gegenwart von mineralischen Salzen (namentlich phosphorsauren) und stickstoffhaltigen Substanzen (vergl. Gährung). Auch ohne Anwesenheit von Hefe kann die geistige Gährung unter gewissen Umständen in unversehrten reifen Früchten stattfinden. Die Zuckerarten zerfallen bei der Gährung hauptsächlich in Aethylalkohol und Kohlendioxyd:

$$\underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6} = 2C_2H_6O + 2CO_2;$$

zugleich bilden sich auch in geringer Menge andere Verbindungen, wie Propyl-, Butyl- und Amylalkohol (die Fuselöle), Glycerin, Bernsteinsäure.

Der aus der gegohrenen wässerigen Lösung (der gegohrenen Maische) durch Destillation gewonnene Rohspiritus wird zur weiteren Reinigung fabrikmässig in Colonnenapparaten fractionirt destillirt (vergl. S. 42). Der zuerst übergehende, leichter flüchtige Vorlauf enthält Aldehyd, Acetal und andere Substanzen. Es folgt dann ein reinerer Spiritus, 90—96% Alkohol enthaltend, welcher in der Technik Sprit genannt wird. Zuletzt geht der Nachlauf über, welcher die Fuselöle enthält. Um den Spiritus völlig fuselfrei zu erhalten, wird er vor der Destillation, nachdem er mit Wasser verdünnt worden, durch ausgeglühte Holzkohle filtrirt, welche die Fuselöle zurückhält.

Um völlig wasserfreien Alkohol zu gewinnen, destillirt man den rectificirten Spiritus (mit 95—90% Alkohol) mit wasserentziehenden Substanzen, wie Chlorcalcium, geglühte Pottasche oder am besten mit gebranntem Kalk (Ann. **160**, 249) oder mit Baryumoxyd. Ganz wasserfreier (absoluter) Alkohol löst Baryumoxyd mit gelber Farbe. Er löst sich in wenig Benzol ganz klar auf; bei mehr als 3% Wasser findet Trübung statt. Fügt man absoluten Alkohol zu einem Gemenge von sehr wenig Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam, so färbt er sich dunkelgrün, während bei Spuren von Wasser eine rothe Färbung eintritt (Ber. **10**, 927). Geringe Mengen von Alkohol in Lösungen erkennt und bestimmt man, entweder durch Oxydation zu Aldehyd (s. diesen) oder indem man ihn mittelst verdünnter Kalilauge und etwas Jod in Jodoform überführt (Ber. **13**, 1002).

Der absolute reine Alkohol besitzt einen angenehm ätherischen Geruch, siedet bei 78,3° und zeigt das specif. Gew. 0,80625 bei 0°, oder 0,78945 bei 20°. Bei —90° wird er dickflüssig; bei —130° erstarrt er zu einer weissen Masse.

Er absorbirt sehr energisch Wasser aus der Luft. Beim Mengen mit Wasser findet unter Erwärmung eine Contraction statt, deren Maximum bei einem Gehalt an Wasser eintritt, welcher nahe der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ entspricht. Der Gehalt wässeriger Lösungen an Alkohol wird entweder in Gewichtsprocenten (Graden nach Richter) oder in Volumprocenten (Graden nach Tralles) angegeben.

Der Alkohol löst viele mineralische Salze, die Alkalien, die Kohlenwasserstoffe, Harze, Fettsäuren und die meisten andern Kohlenstoffverbindungen. Auch die meisten Gase lösen sich in ihm leichter als in Wasser; so lösen 100 Volume Alkohol 7 Vol. Wasserstoff, 25 Vol. Sauerstoff, 13 Vol. Stickstoff.

Mit einigen Salzen, wie mit Calciumchlorid, Magnesiumnitrat, bildet der Aethylalkohol krystallinische Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt.

Kalium und Natrium lösen sich in Aethylalkohol (wie auch in allen anderen Alkoholen) unter Ausscheidung von Wasserstoff der Hydroxylgruppe zu sog. Metallalkoholaten, wie $C_2H_5.ONa$. Es gelingt aber nicht, allen Alkohol umzuwandeln; destillirt man den überschüssigen Alkohol ab, so hinterbleiben weisse krystallinische Verbindungen von $C_2H_5.ONa$ oder $C_2H_5.OK$ mit 2 und 3 Mol. Alkohol. Letzterer entweicht erst gegen 200^0 und es hinterbleiben dann die reinen Alkoholate, als weisse, voluminöse Pulver. Durch überschüssiges Wasser werden die Alkoholate in Alkohol und Natriumhydroxyd zersetzt, bei wenig Wasser ist die Umsetzung nur eine theilweise. Es bilden sich daher auch die Alkoholate beim Lösen von KOH und NaOH in starkem Alkohol. Auch andere Metalloxyde, wie Bariumoxyd, geben ähnliche Alkoholate. Bei der Einwirkung von Aluminium und Jod auf Aethylalkohol, wie auch auf andere Alkohole, entstehen Aluminium-Alkoholate wie $Al(O.C_2H_5)_3$, welche im Vacuum destillirbar sind.

Durch Oxydationsmittel (wie MnO_2 und Schwefelsäure, Chromsäure, Platinschwarz und Luft) wird der Aethylalkohol in Acetaldehyd und Essigsäure übergeführt. Durch Salpetersäure wird er bei 20—30^0 zu Glyoxal, Glyoxalsäure, Glycolsäure und Oxalsäure oxydirt. Durch Einwirkung von

Chlor und Brom entsteht Chloral $CCl_3.CHO$ resp. Bromal $CBr_3.CHO$.

Trichloraethylalkohol $CCl_3.CH_2.OH$, durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Chloral entstehend, bildet weisse rhombische Krystalle, schmilzt bei 17,8° und siedet gegen 151°; sp. Gew. 1,55 bei 23°. In Wasser ist er wenig löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet er Trichloressigsäure (Ann. **210**, 83).

3. **Propylalkohole** $C_3H_7.OH$:

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2.OH$	$CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$
Propylalkohol	Isopropylalkohol.

1) Der **normale Propylalkohol** $CH_3.CH_2.CH_2.OH$ bildet sich bei der Gährung der Zuckerarten und der Weintrester, und kann durch fractionirte Destillation aus dem Fuselöl (S. 114) abgeschieden werden. Ganz rein erhält man ihn aus dem Bromid, durch Ueberführen desselben in den Essigsäureester und Zersetzen des letzteren mit Kalilauge. Ferner kann er künstlich erhalten werden aus Propylaldehyd und aus Propionsäureanhydrid durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam). Er bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 0,8044 bei 20°, die bei 97,4° siedet. Der Siedepunkt wird durch eine geringe Beimengung von Wasser stark abgeändert, indem ein Hydrat ($C_3H_8O + H_2O$) entsteht, das bei 87° siedet. Mit Wasser mischt er sich in jedem Verhältniss, wird aber durch Calciumchlorid und andere Salze aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Er löst sich daher nicht in einer gesättigten, kalten Chlorcalciumlösung, wodurch er vom Aethylalkohol unterschieden werden kann.

Durch Oxydationsmittel geht er in Propionaldehyd und Propionsäure über. Mit 5 Vol. SO_4H_2 erhitzt bildet er Propylen. Sein Chlorid siedet bei 46,5°, das Bromid bei 71°, das Jodid bei 102° (S. 81).

2) Der **secundäre** oder **Isopropylalkohol** $(CH_3)_2CH.OH$, Dimethylcarbinol, wird aus Isopropyljodid (S. 81), und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Aceton $(CH_3)_2CO$ gewonnen. Ferner entsteht er: durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Acroleïn C_3H_4O, Propylenoxyd C_3H_6O und auf Dichlorhydrin $C_3H_5Cl_2.OH$; durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Glycoljodhydrin $C_2H_4J.OH$; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Propylamin (v. S. 109);

ferner aus Ameisensäureester mittelst Zink und CH_3J (S. 109).

Zur Darstellung von Isopropylalkohol wird das Gemenge von 1 Vol. Aceton mit 5 Vol. Wasser mit flüssigem Natriumamalgam geschüttelt und das Destillat wiederholt derselben Behandlung unterworfen, bis eine lebhafte Wasserstoffentwickelung wahrzunehmen. Man destillirt dann ab, entwässert das Destillat mit geglühter Pottasche und mengt es mit gepulvertem Calciumchlorid. Die hierbei entstehende krystallinische Verbindung verliert über Schwefelsäure alles anhängende Aceton und zerfällt beim Erhitzen in $CaCl_2$ und Isopropylalkohol.

Am zweckmässigsten gewinnt man ihn aus Isopropyljodid durch Kochen mit 10 Th. Wasser und frisch gefälltem Bleihydroxyd am Rückflusskühler, oder durch Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 100° (Ann. **186**, 391).

Der Isopropylalkohol bildet eine bei 82,8° siedende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 0,7887 bei 20°. Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; durch Pottasche wird er aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Durch Oxydationsmittel geht er in Aceton über. Sein Chlorid C_3H_7Cl siedet bei 37°, das Bromid bei 60—63°, das Jodid bei 89° (S. 81). Der Benzoësäureester $C_3H_7.O.C_7H_5O$ zerfällt beim Destilliren in Benzoësäure und Propylen.

Trichlorisopropylalkohol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_3}{CH_3}\!>\!CH.OH$ entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral. Er ist krystallinisch, schmilzt bei 49° und siedet gegen 155° (Ann. **210**, 78).

4. **Butylalkohole** $C_4H_9.OH$.

Der Theorie nach sind deren 4 Isomere möglich: 2 primäre, 1 secundärer und 1 tertiärer (S. 104):

1) $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$
Normaler Butylalkohol
Propylcarbinol

2) $\begin{matrix} CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3} \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$
Isobutylalkohol
Isopropylcarbinol

3) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3.CH_2}\!>\!CH.OH$
Methyl-aethylcarbinol

4) $(CH_3)_3C.OH$
Trimethylcarbinol.

1) Der **normale Butylalkohol** $C_3H_7.CH_2.OH$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf normalen Butylaldehyd $C_3H_7.COH$, auf Butyrylchlorid $C_3H_7.CO.Cl$ und auf Buttersäureanhydrid. Bemerkenswerth ist ferner seine Bildung aus Glycerin durch Schizomycetgährung (Ber. **16**, 1438). Er bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 0,8099 bei 20°, die bei

116,8⁰ siedet. Löst sich in 12 Vol. Wasser bei 22⁰; Calciumchlorid und andere Salze scheiden ihn aus der Lösung wieder aus. Durch Oxydation geht er in Butylaldehyd und in Buttersäure über. Sein Chlorid $C_3H_7.CH_2Cl$ siedet bei 77,6⁰; das Bromid bei 99,8⁰; das Jodid bei 120⁰.

Trichlorbutylalkohol $CH_3.CHCl.CCl_2.CH_2OH$ entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Butylchloral (vergl. Trichloraethylalkohol, S. 116). Er krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 62⁰ und siedet unter 45 mm. Druck bei 120⁰. Mit Salpetersäure oxydirt bildet er Trichlorbuttersäure (Ann. **213**, 374).

2) Der **Isobutylalkohol** $C_3H_7.CH_2.OH$, Gährungsbutylalkohol, findet sich im Fuselöl, namentlich von Kartoffelweingeist. Er bildet eine fuselig riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,8020 bei 20⁰, die bei 108,4⁰ siedet. Löst sich in 10 Th. Wasser und wird durch Salze wieder ausgeschieden. Durch Oxydation bildet er Isobuttersäure. Sein Chlorid C_4H_9Cl siedet bei 69⁰, das Bromid bei 92⁰, das Jodid bei 121⁰. Durch Erhitzen auf 240⁰ wird das Bromid in tertiäres Butylbromid umgewandelt; es entsteht wahrscheinlich zuerst $(CH_3)_2C:CH_2$, das dann mit HBr $(CH_3)_3CBr$ bildet (S. 80).

Erhitzt man den Isobutylalkohol mit HCl, HBr oder HJ, so entstehen ausser den normalen Halogenestern des Isobutylalkohols $(CH_3)_2CH.CH_2X$, auch solche des Trimethylcarbinols $(CH_3)_3CX$, indem aus ersteren Isobutylen $(CH_3)_2C:CH_2$ gebildet wird, welches sich mit den Halogenwasserstoffen zu $(CH_3)_2CX.CH_3$ verbindet (s. S. 110).

3) **Methyl-aethylcarbinol** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CH.OH$ (Butylenhydrat) entsteht aus dem entsprechenden Jodid, das aus Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ durch Einwirkung von HJ-Säure erhalten wird (s. S. 80); dasselbe Jodid entsteht auch aus dem normalen Butylen (vergl. S. 68 und 110). Ferner entsteht der Alkohol aus Ameisensäureester mittelst Zn und CH_3J und C_2H_5J, und aus dem Bichloraether $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ (S. 130) durch Einwirkung von Zinkaethyl und HJ-Säure.

Es ist eine stark riechende Flüssigkeit, die bei 98—100⁰ siedet; sp. Gew. 0.827 bei 0⁰. Auf 240—250⁰ erhitzt, zerfällt es in Wasser und β-Butylen $CH_3.CH:CH.CH_3$. Bei der Oxydation giebt es Methylaethylketon $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CO$. Sein Jodid siedet bei 119—120⁰.

4) **Trimethylcarbinol** $(CH_3)_3C.OH$, tertiärer Butylalkohol, ist in geringer Menge im Fuselöl enthalten und entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkmethyl (S. 108). Ferner kann es aus Gährungsbutylalkohol mittelst des Isobutylens erhalten werden (S. 110).

In völlig wasserfreiem Zustande krystallisirt er in rhombischen Prismen oder Tafeln, die bei 28° schmelzen, und siedet bei 83—84°. Das sp. Gew. beträgt 0,7788 bei 30°. Er mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und bildet ein Hydrat ($2C_4H_{10}O + H_2O$), das in einer Kältemischung krystallisirt und bei 80° siedet. Bei der Oxydation mit Chromsäure zerfällt das Trimethylcarbinol in CO_2, Essigsäure, Aceton und wenig Isobuttersäure.

Sein Chlorid C_4H_9Cl siedet bei 50—51, das Jodid siedet bei 99°. Durch Erhitzen des Jodides mit Zink und Wasser entstehen Trimethylmethan C_4H_{10} und Isobutylen $C_4H_8 = (CH_3)_2C{:}CH_2$. Verbindet man letzteres mit ClOH, so entsteht der Körper $(CH_3)_2CCl.CH_2.OH$, aus dem durch nascirenden Wasserstoff Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$ gebildet wird.

5) **Amylalkohole** $C_5H_{11}.OH$.

Der Theorie nach sind deren 8 Isomere möglich: 4 primäre Alkohole, 3 secundäre und 1 tertiärer:

primäre: 1) $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_3 \\ | \\ CH_2\text{—}CH_2.OH \end{matrix}$ 2) $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_3}{\diagdown CH_3} \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$

3) $\begin{matrix} CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_2H_5}{\diagdown CH_3} \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$ 4) $\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$

secundäre: 5) $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!CH.OH$ 6) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}\!>\!CH.OH.$ 7) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}\!>\!CH.OH$

tertiärer: 8) $\begin{matrix} CH_3.CH_2\diagdown \\ CH_3\text{—}C.OH. \\ CH_3\diagup \end{matrix}$

1) Der **normale Amylalkohol** $C_4H_9.CH_2.OH$ (mit normaler Butylgruppe) ist aus normalem Valeraldehyd und aus normalem Pentan erhalten worden. Er ist in Wasser nahezu unlöslich, von fuseligem Geruch und siedet bei 137°. Spec. Gew. 0,8168 bei 20°. Bei der Oxydation bildet er normale Valeriansäure.

Sein Chlorid siedet bei 106—107°; es entsteht ebenfalls (neben $C_3H_7.CHCl.CH_3$) durch Chlorirung von normalem Pentan. Das Bromid siedet bei 129°; das Jodid bei 155,5°.

2) **Isobutylcarbinol** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.OH$ bildet den Hauptbestandtheil des Gährungsamylalkohols aus dem Fuselöl (S. 114) und findet sich als Angelicasäureester und Crotonsäureester im römischen Kamillenöl. In reinem Zustande ist es synthetisch aus Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$ erhalten worden, durch Umwandlung des letzteren in das Cyanid, die Säure, den Aldehyd und dann den Alkohol. Es siedet bei

131,4°; specif. Gewicht 0,8104 bei 20°. Löst sich in 50 Th. Wasser von 13°. Sein **Chlorid** $C_5H_{11}Cl$ siedet bei 100°, das **Bromid** bei 120,4, das **Jodid** bei 148°. Durch Oxydation bildet es die inactive Valeriansäure.

Der im Fuselöl vorkommende sog. **Gährungsamylalkohol**, von unangenehmem, zu Husten reizendem Geruch, bei 129—132° siedend, besteht hauptsächlich aus inactivem Isobutylcarbinol. Ausserdem enthält er Methylaethylcarbincarbinol (activen Amylalkohol) und wahrscheinlich auch normalen Amylalkohol. Er dreht die Polarisationsebene nach links; die Activität ist durch den activen Amylalkohol verursacht. Bei der Destillation geht letzterer zuerst über.

Beim Behandeln des Gährungsamylalkohols mit Schwefelsäure entstehen zwei Amylschwefelsäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit und Krystallform ihrer Baryumsalze unterscheiden. Aus dem schwerer löslichen Salz, in grösserer Menge entstehend, erhält man durch Kochen der Säure mit Wasser inactives Isobutylcarbinol, während aus dem leichter löslichen Salz activer Amylalkohol gewonnen wird. Ersterer giebt bei der Oxydation inactive, letzterer active Valeriansäure. Leichter gelingt die Trennung der beiden Alkohole durch Einleiten von ClH; das Isobutylcarbinol wird zuerst aetherificirt, während der active Amylalkohol zurückbleibt (Le Bel). Mit Zinkchlorid destillirt giebt der rohe Gährungsamylalkohol das gew. **Amylen**, welches hauptsächlich aus $(CH_3)_2C{:}CH.CH_3$ besteht, entstanden durch Umlagerung des Isobutylcarbinols; ausserdem enthält das Amylen noch γ-Amylen und α-Amylen (vergl. S. 69). Das Jodid des Gährungsamylalkohols besteht hauptsächlich aus $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2J$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}CH.CH_2J$ und giebt die Amylene $(CH_3)_2.CH.CH{:}CH_2$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}C{:}CH_2$ (S. 70).

3) **Activer Amylalkohol** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}CH.CH_2.OH$, Secundärbutyl-carbinol, Methylaethylcarbincarbinol, bildet den activen Bestandtheil (gegen 13%) des Gährungsamylalkohols und kann daraus mittelst der Schwefelsäureverbindung oder besser mittelst HCl abgeschieden werden (siehe oben). Er siedet bei 127°. Seiner asymmetrischen Structur entsprechend (s. S. 47) ist er optisch activ, und zwar linksdrehend, $[\alpha]_D = 4{,}4°$. Sein **Chlorid** $C_5H_{11}Cl$ siedet bei 97—99°, das **Bromid** bei 117—120°, das Jodid bei 144—145°. Alle drei sind optisch activ, ebenso das aus dem Jodid entste-

hende Aethylamyl und Diamyl. Dagegen sind diejenigen Derivate, welche kein asymmetrisches C-Atom enthalten, inactiv; so der Amylwasserstoff $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>CH.CH_3$ und das γ-Amylen $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>C:CH_2$ (s. S. 48 und Ann. **220**, 157). Ebenso entsteht durch Oxydation des activen Amylalkohols active Valeriansäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>CH.CO_2H$.

Durch Kochen mit Natronlauge wird der active Amylalkohol inactiv, zeigt aber sonst alle Eigenschaften der activen Modification. Durch Spaltpilzgährung wird er wieder activ, aber rechtsdrehend (Ber. **15**, 1506).

4) **Tertiärbutyl-carbinol** $(CH_3)_3C.CH_2.OH$ ist noch nicht erhalten worden, aber aus dem tertiären Butylalkohol mittelst des Cyanides (ähnlich wie Isobutylcarbinol) zu gewinnen.

5) **Diaethylcarbinol** $(C_2H_5)_2CH.OH$ entsteht durch Einwirkung von Zink und Aethyljodid auf Ameisensäure-aethylester (s S. 109). Es siedet bei 116—117°; specif. Gewicht 0,832 bei 0°. Sein Jodid siedet bei 145°; der Essigsäureester bei 132°. Das aus dem Jodid entstehende Amylen ist β-Amylen (S. 69). Durch Oxydation giebt der Alkohol Diaethylketon $(C_2H_5)_2CO$. Da das β-Amylen $C_2H_5.CH:CH.CH_3$ mit HJ das Jodid $C_2H_5.CH_2.CHJ.CH_3$ bildet, aus welchem Methyl-normalpropylcarbinol entsteht, so kann man auf diese Weise das Diaethylcarbinol in letzteren Alkohol umwandeln.

6) **Methyl-normalpropylcarbinol** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}>CH.OH$ entsteht aus Methylnormalpropylketon durch nascirenden Wasserstoff, ferner aus dem Jodid $C_3H_7.CHJ.CH_3$ (aus α- und β-Amylen, s. oben) und aus dem Chlorid $C_3H_7.CHCl.CH_3$ (aus normalem Pentan). Es siedet bei 118,5°; sp. Gew. 0,824 bei 0°. Sein **Jodid siedet bei 144—145°**, das Chlorid bei 103—105°. Durch Oxydation des Alkohols entsteht Methylnormalpropylketon. Das Jodid bildet β-Amylen.

7) **Methyl-isopropylcarbinol** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}>CH.OH$, aus Methylisopropylketon (aus Isobutyrylchlorid) durch Einwirkung von Natriumamalgam, bildet ein fuselig riechendes Oel, das bei 112,5° siedet; sp. Gew. 0,833 bei 0°. Giebt durch Oxydation Methyl-isopropylketon.

Durch Einwirkung der Halogenwasserstoffe wie auch von PCl_5 entstehen aus ihm nicht die Derivate $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}>CHX$, sondern eigenthümlicher Weise die Derivate des tertiären Amylalkohols:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{(CH_3)_2CH}>CH.OH \quad \text{giebt} \quad (CH_3)_2CX.CH_2.CH_3.$$

Es entsteht hierbei wahrscheinlich zuerst das Amylen $(CH_3)_2C:CH.CH_3$,

welches dann durch Addition der Halogenwasserstoffe die Derivate des tertiären Amylalkohols bildet (vergl. S. 110).

Die wahren Derivate des Methyl-isopropylcarbinols entstehen aus dem α-Isoamylen $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$ (Seite 69) durch Addition der Halogenwasserstoffe bei gew. Temperatur oder beim Erwärmen. Das so gewonnene Jodid $(CH_3)_2CH.CHJ.CH_3$ siedet bei 137—139, das Bromid bei 114—116⁰, das Chlorid bei 91⁰. Das Jodid bildet β-Isoamylen $(CH_3)_2C:CH.CH_3$.

8) **Tertiärer Amylalkohol** $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH$, Dimethyl-aethylcarbinol, Amylenhydrat, entsteht synthetisch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Propionylchlorid. Ferner aus dem γ-Amylen $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C:CH_2$ und aus dem β-Isoamylen $(CH_3)_2C:CH.CH_3$ durch Erhitzen ihrer HJ-Verbindungen mit Bleioxyd und Wasser. Da das gew. Amylen hauptsächlich aus β-Isoamylen besteht (S. 69), so gewinnt man am zweckmässigsten den tertiären Amylalkohol aus ersterem, indem man es mit Schwefelsäure schüttelt und die Lösung mit Wasser kocht (Ann. **190**, 345).

Der tertiäre Amylalkohol riecht kampferähnlich, siedet bei 102,5^0, erstarrt bei − 12,5^0 und schmilzt bei —12^0; specif. Gew. 0,827 bei 0^0. Sein Jodid siedet bei 127—128^0, das Bromid bei 108—109^0, das Chlorid bei 86^0. Er zersetzt sich bei 200^0 in Wasser und β-Isoamylen. Durch Oxydation bildet er Essigsäure und Aceton.

6. Hexyl- oder Caproylalkohole $C_6H_{13}.OH$.

Der Theorie nach sind 17 Isomere möglich: 8 primäre (da es 8 Amylradicale giebt), 6 secundäre und 3 tertiäre. Von den 8 bis jetzt bekannten seien erwähnt:

1) **Normaler Hexylalkohol** $CH_3.(CH_2)_4.CH_2.OH$ zuerst aus normalem Hexan erhalten (neben Methylbutylcarbinol), ist in reinem Zustande durch Reduction von Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ und durch Umwandlung von Hexylamin (aus Oenanthylsäure $C_7H_{14}O_2$, Ber. **16**, 744) dargestellt worden. Als Buttersäureester findet er sich im flüchtigen Oele einiger *Heracleum*arten (neben Essigsäure-octylester) und kann daraus durch Verseifen mit Kalilauge gewonnen werden. Er siedet bei 157^0; spec. Gew. 0,819 bei 23^0. Bei der Oxydation bildet er normale Capronsäure. Sein Jodid $C_6H_{13}J$ siedet bei 180^0, sein Chlorid $C_6H_{13}Cl$ bei 130—133^0.

2) **Methyl-tertiärbutyl-carbinol** $\begin{matrix}(CH_3)_3C\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.OH$, Pinakolylalkohol, entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Pinakolin (siehe dieses). Es erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei + 4^0 schmelzen; siedet bei 120^0 und besitzt das sp. Gew. 0,834. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet es

zuerst das Keton $\frac{(CH_3)_3C}{CH_3}\!>\!CO$, Pinakolin, welches weiter in Kohlensäure und Trimethylessigsäure zerfällt.

3) **Gährungshexylalkohol** oder Caproylalkohol $C_6H_{13}.OH$, aus dem Fuselöl der Weintrester, siedet gegen 150°. Seine Structur ist nicht näher bekannt; er ist aber primär, da er bei der Oxydation eine Capronsäure bildet.

7. Heptyl- oder Oenanthylalkohole $C_7H_{15}.OH$.

Von den 38 möglichen Isomeren sind 13 bekannt; erwähnt seien:

1) Der **normale Heptylalkohol** $CH_3(CH_2)_5.CH_2.OH$, aus Oenanthaldehyd und aus normalem Heptan, siedet bei 175° und giebt bei der Oxydation normale Oenanthylsäure.

2) **Dimethyl-tertiärbutyl-carbinol** $C(CH_3)_3.C(CH_3)_2OH$, oder Pentamethyl-aethylalkohol, aus dem Chloranhydrid der Trimethylessigsäure $C(CH_3)_3.COCl$ mittelst Zinkmethyl erhalten, schmilzt bei + 17°, siedet bei 131—132°. Mit Wasser bildet es ein krystallinisches Hydrat $2C_7H_{16}O + H_2O$, das bei 83° schmilzt. Sein Chlorid siedet bei 136°, das Jodid bei 141°.

Von den höheren Alkoholen sind folgende normale Alkohole bekannt. Octyl-, Cetyl-, Ceryl- und Melissylalkohol finden sich natürlich gebildet als Ester; die übrigen sind durch Reduction der entsprechenden Aldehyde dargestellt worden (s. S. 107).

Octylalkohol $C_8H_{18}O$ findet sich als Essigsäureester im flüchtigen Oel von *Heracleum spondylium*, als Buttersäureester im Oel von *Pastinaca sativa*, und neben Buttersäurehexylester im Oel von *Heracleum giganteum*. Er siedet bei 190—192°, spec. Gew. 0,830 bei 16°; giebt durch Oxydation Caprylsäure.

Decylalkohol $C_{10}H_{21}.OH$, aus Caprinaldehyd, schmilzt bei + 7° und siedet unter 15 mm Druck bei 119°.

Dodecylalkohol $C_{12}H_{25}.OH$, aus Laurinaldehyd, schmilzt bei 24° und siedet unter 15 mm Druck bei 143,5°.

Tetradecylalkohol $C_{14}H_{29}.OH$, aus Myristinaldehyd, schmilzt bei 32° und siedet bei 167° (bei 15 mm).

Cetylalkohol $C_{16}H_{33}.OH$, früher **Aethal** genannt, wird aus Palmitinsäure-cetylester, dem Hauptbestandtheile des Wallraths, durch Verseifen mit alkoholischer Kalilösung erhalten:

$$\frac{C_{16}H_{31}O}{C_{16}H_{33}}\!>\!O + KOH = \underset{\text{Aethal}}{C_{16}H_{33}.OH} + \underset{\text{Palmitins. Kalium.}}{C_{16}H_{31}O.OK}$$

Ferner ist er durch Reduction von Palmitinaldehyd dargestellt worden.

Das Aethal bildet eine weisse, krystallinische Masse, die

bei 49,5° schmilzt und gegen 340° fast unzersetzt destillirt (unter 15 mm. Druck siedet er bei 189°). Beim Schmelzen mit KOH giebt es Palmitinsäure.

Octodecylalkohol $C_{18}H_{37}.OH$, aus Stearinaldehyd, schmilzt bei 59° und siedet bei 210° (bei 15 mm).

Cerylalkohol $C_{27}H_{55}.OH$, **Cerotin**, bildet als Cerotinsäureester das chinesische Wachs, und wird durch Schmelzen des letzteren mit wässerigem Kalihydrat gewonnen:

$$\begin{matrix} C_{27}H_{53}O \\ C_{27}H_{55} \end{matrix} > O + KOH = \underset{\text{Cerotin}}{C_{27}H_{55}.OH} + \underset{\text{Cerotins. Kalium}}{C_{27}H_{53}O.OK}$$

Das Cerotin bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 79° schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt es Cerotinsäure.

Melissylalkohol $C_{30}H_{61}.OH$, Myricylalkohol, findet sich als Palmitinsäureester im Bienenwachs und wird in derselben Weise wie die vorhergehenden abgeschieden. Er schmilzt bei 85°. Sein Chlorid schmilzt bei 64°, das Jodid bei 69,5°.

---

2. Ungesättigte Alkohole $C_nH_{2n-1}.OH$.

Dieselben deriviren von den ungesättigten Alkylenen C_nH_{2n} in ganz analoger Weise, wie die Grenzalkohole von den Grenzkohlenwasserstoffen, und zeigen daher, ausser dem allgemeinen Verhalten der Alkohole, noch die Fähigkeit direct zwei Affinitäten zu binden.

Das niedrigste Glied dieser Reihe, der sog. Vinylalkohol $C_2H_3.OH = CH_2:CH.OH$, scheint nicht existenzfähig zu sein, da bei allen Reactionen, wo er entstehen sollte, stets der isomere Acetaldehyd $CH_3.CHO$ gebildet wird. Es scheint ganz allgemein, dass die Atomgruppirung $=C:CH.OH$ im Entstehen sich in die Gruppirung $=CH.CHO$ umlagert, indem statt der zu erwartenden secundären Alkohole Aldehyde gebildet werden. In ähnlicher Weise geht die Atomgruppirung $C.C(OH):CH_2$ (mit tertiärer Alkoholgruppe) in die Gruppirung $C.CO.CH_3$ über, indem hierbei Ketone gebildet werden (vergl. Aceton). Es finden hieraus viele anormale Reactionen ihre Erklärung (vergl. Ber. **13**, 309 u **14**, 320). Dieselbe Regel gilt für die ungesättigten Oxysäuren in freiem Zustande, nicht aber in ihren Salzen und Estern (Ber. **16**, 2824).

1) **Allylalkohol** $C_3H_5.OH = CH_2:CH.CH_2.OH$ kann durch Erhitzen von Allyljodid (S. 84) mit 20 Th. Wasser auf 100° erhalten werden. Er entsteht ferner durch die Einwirkung

von nasc. Wasserstoff auf Acroleïn CH_2:CH.COH, und von Natrium auf das Dichlorhydrin CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH. Man gewinnt ihn am besten aus Glycerin beim Erhitzen mit Ameisensäure oder Oxalsäure.

Darstellung. Ein Gemenge von 4 Th. Glycerin mit 1 Th. kryst. Oxalsäure unter Zusatz von $^1/_2$ % Salmiak) wird in einer Retorte sehr langsam bis auf etwa 190° erhitzt, wobei unter Entwickelung von CO_2 Wasser nebst Ameisensäure und etwas Allylalkohol übergehen. Nachdem die Gasentwickelung sich verlangsamt, erhitzt man bis auf 260° und fängt das Destillat getrennt auf. Dasselbe enthält neben Allylalkohol etwas Ameisensäureallylester und Acroleïn. Zur weiteren Reinigung wird es destillirt, mit KOH erwärmt und durch Destillation über Baryumoxyd entwässert (Ann. **167**, **222**).

Bei dieser Reaction zerfällt die Oxalsäure zunächst in CO_2 und Ameisensäure, welche mit dem Glycerin Monoameisensäureester bildet; letzterer wird dann beim Destilliren in Allylalkohol, CO_2 und Wasser gespalten:

$$\begin{array}{l} CH_2.O.CHO \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Man gewinnt so 20—25 % des Glycerins an Allylalkohol.

Der Allylalkohol bildet eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 96—97° siedet; sp. Gew. 0,8540 bei 20°. Bei —50° erstarrt er krystallinisch. Er mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme.

Bei der Oxydation mit Silberoxyd bildet er Acroleïn und Acrylsäure; mit Chromsäure entsteht nur Ameisensäure (keine Essigsäure). Durch nascirenden Wasserstoff scheint er nicht verändert zu werden; beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 150° entsteht neben Ameisensäure und anderen Producten auch Normalpropylalkohol.

Die Halogenester des Allylalkohols siehe S. 84.

Mit Cl_2 und Br_2 verbindet er sich zu β-Dichlorhydrinen des Glycerins (s. dieses).

Die monosubstituirten Allylalkohole existiren in 2 Isomeren:

CH_2:CCl.CH_2.OH	und	CHCl:CH.CH_2.OH
α-Chlorallylalkohol		β-Chlorallylkohol.

α-Chlorallylalkohol entsteht aus α-Dichlorpropylen CH_2:CCl.CH_2Cl durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung und siedet bei 136°. Beim Lösen in Schwefelsäure und Destilliren mit Wasser bildet er Acetonalkohol CH_3.CO.CH_2.OH. **β-Chlorallylalkohol**, aus β-Dichlor-

propylen $CHCl:CH.CH_2Cl$, siedet bei 153° und wirkt stark blasenziehend.

β-Bromallylalkohol $CHBr:CH.CH_2.OH$, aus β-Dibrompropylen, siedet bei 152° und bildet mit Kalihydrat Propargylalkohol.

2) **Crotonylalkohol** $C_4H_7.OH = CH_3.CH:CH.CH_2.OH$, aus Crotonaldehyd $CH_3.CH:CH.CHO$ durch nasc. Wasserstoff (Eisenfeile und Essigsäure) entstehend, siedet bei 117—120°.

3) Höhere ungesättigte Alkohole der Allylreihe von tertiärer Structur entstehen durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ketone und Zersetzen des Reactionsproductes mit Wasser s. S. 109).

3. Ungesättigte Alkohole $C_nH_{2n-3}.OH$.

Der einzige bekannte Alkohol der Acetylenreihe, mit dreifacher Bindung zweier Kohlenstoffatome, ist der **Propargylalkohol** $C_3H_4O = CH:C.CH_2.OH$, welcher aus β-Bromallylalkohol (s. oben) durch Erwärmen mit KOH und etwas Wasser erhalten wird:

$$CHBr:CH.CH_2.OH \text{ giebt } CH:C.CH_2.OH.$$

Eine bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 0,9715 bei 20°, die bei 114—115° siedet und in Wasser leicht löslich ist. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung (v. S. 72) giebt er einen gelben Niederschlag $(C_3H_2.OH)_2Cu_2$, aus welchem durch Säuren wieder Propargylalkohol abgeschieden wird; mit Silberlösung entsteht ein weisser Niederschlag $C_3H_2Ag.OH$.

Mit PCl_3 bildet der Propargylalkohol das Chlorid C_3H_3Cl, welches bei 65° siedet. Das Bromid C_3H_3Br, mittelst PBr_3 entstehend, siedet bei 88—90°; das Jodid C_3H_3J siedet bei 48—49°. Der Acetylester $C_3H_3.O.C_2H_3O$ entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Propargylalkohol und siedet bei 125°.

Propargylaethylaether $C_3H_3.O.C_2H_5$ wird aus Glycerylbromid $C_3H_5Br_3$ und aus verschiedenen Dichlor- und Dibrompropylenen $C_3H_4Br_2$ mittelst alkoholischer Kalilösung erhalten, und bildet eine stechend riechende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 0,8326 bei 20°, die bei 80° siedet. Seine Kupferverbindung $(C_3H_2.O.C_2H_5)_2Cu$ ist gelb, die Silberverbindung $C_3H_2Ag.O.C_2H_5$ weiss.

Höhere Alkohole mit zweimal doppelter Bindung der Kohlenstoffatome entstehen durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ameisensäureester, wie auch auf Essigsäureester, wobei secundäre und tertiäre Alkohole gebildet werden (s. S. 109). Diese Alkohole addiren direct 4 Atome Brom, gehen aber, ihrer Structur entsprechend, mit Kupfer und Silber keine Verbindungen ein.

Aether.

Unter Aethern versteht man die Oxyde der Alkoholradicale. Die Aether der einwerthigen Alkohole enthalten zwei Alkyle, die durch ein Sauerstoffatom mit einander verbunden sind. Man kann sie ebenfalls als Anhydride der Alkohole betrachten, entstanden durch Austritt von Wasser aus zwei Alkoholmolecülen:

$$C_2H_5.OH + C_2H_5.OH = {C_2H_5 \atop C_2H_5}>O + H_2O.$$

Die zwei gleiche Alkoholradicale enthaltenden Aether heissen einfache Aether, die mit zwei verschiedenen Radicalen gemischte Aether:

$${C_2H_5 \atop C_2H_5}>O \qquad {C_2H_5 \atop CH_3}>O$$

Aethylaether oder Diaethylaether — Methyl-aethyl-aether.

Von diesen Aethern muss man die sog. zusammengesetzten Aether oder die Ester unterscheiden, welche ein Alkoholradical und ein Säureradical enthalten, wie

$${C_2H_5 \atop C_2H_3O}>O$$ Essigsäure-aethylester.

Dieselben besitzen ganz andere Eigenschaften als die Alkoholaether und werden in Späterem stets als Ester bezeichnet werden.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der Aether sind folgende:

1) Einwirkung der Alkylhaloide auf Metalloxyde, namentlich auf Silberoxyd:

$$2C_2H_5J + Ag_2O = (C_2H_5)_2O + 2AgJ.$$

2) Einwirkung der Alkylhaloide auf die Natriumalkoholate in alkoh. Lösung, wobei auch gemischte Aether gebildet werden:

$$C_2H_5.ONa + C_2H_5Cl = {C_2H_5 \atop C_2H_5}>O + NaCl$$

$$C_2H_5.ONa + C_3H_7Cl = {C_2H_5 \atop C_3H_7}>O + NaCl.$$

3) Erhitzen der Aetherschwefelsäuren mit Alkoholen:

$$SO_2<{O.C_2H_5 \atop OH} + C_2H_5.OH = {C_2H_5 \atop C_2H_5}>O + SO_4H_2$$

Aethylschwefelsäure — Diaethylaether,

$$SO_2<{O.CH_3 \atop OH} + C_2H_5.OH = {C_2H_5 \atop CH_3}>O + SO_4H_2.$$

Methylschwefelsäure — Methylaethylaether.

Auf derselben Reaction beruht die Bildung der Aether beim directen Erhitzen der Alkohole mit Schwefelsäure:

$$2C_2H_5.OH + SO_4H_2 = (C_2H_5)_2O + SO_4H_2 + H_2O.$$

Beim Mengen und Erwärmen des Alkohols mit Schwefelsäure bildet sich (neben Wasser) eine Aetherschwefelsäure (vergl. S. 107), welche mit überschüssigem Alkohol beim Erhitzen in Aether und Schwefelsäure zerfällt; der Aether destillirt mit dem gebildeten Wasser über, während Schwefelsäure zurückbleibt. Fügt man nun zu der rückständigen Schwefelsäure eine neue Menge Alkohol, so wiederholt sich derselbe Process. Man könnte somit bei diesem Verfahren mittelst ein und derselben Menge Schwefelsäure eine unbegrenzte Menge Alkohol in Aether umwandeln, wenn nicht die Schwefelsäure eine geringe, anderweitige Umsetzung erlitte. Dieser Vorgang wurde früher, als der Mechanismus der Reaction noch nicht aufgeklärt war, zu den katalytischen Wirkungen gerechnet. Die Aufklärung des Aetherbildungsprocesses (durch Williamson 1852) bezeichnet einen wichtigen Wendepunkt in der Geschichte der Chemie.

Lässt man das Gemenge zweier Alkohole auf Schwefelsäure einwirken, so erhält man gleichzeitig drei Aether, zwei einfache und einen gemischten. Ganz in derselben Weise wie Schwefelsäure wirken auch andere mehrbasische Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure.

Die Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser nahezu unlösliche Körper. Die niedrigeren Glieder sind flüssig, die höchsten, wie Cetylaether, fest. Die Siedepunkte der Aether liegen stets beträchtlich niedriger als die der entsprechenden Alkohole.

In chemischer Beziehung sind die Aether sehr indifferent, da aller Wasserstoff an Koklenstoff gebunden ist. Bei der Oxydation geben sie dieselben Producte wie die entsprechenden Alkohole. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt bilden sie Aetherschwefelsäuren. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid zerfallen sie in Alkylchloride:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>O + PCl_5 = C_2H_5Cl + CH_3Cl + POCl_3.$$

Aehnlich verhalten sie sich beim Erhitzen mit den Haloidsäuren, namentlich mit HJ-Säure:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_3}\!\!>\!O + 2HJ = C_2H_5J + CH_3J + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von HJ in der Kälte zerfallen sie in Alkohol und Jodid, und zwar entsteht bei den gemischten Aethern stets das Jodid des niedrigeren Radicales (Ber. 9, 852):

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!O + HJ = CH_3J + C_2H_5.OH.$$

Beim Erhitzen mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure auf 150° werden viele Aether, namentlich die mit secundären und tertiären Alkylen, wie auch mit ungesättigten Alkylen (Allyl), in Alkohole gespalten (Ber. 10, 1903).

Methylaether $(CH_3)_2O$ wird durch Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure gewonnen und bildet ein aetherisch riechendes Gas, das sich gegen —23° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Wasser löst 37 Vol., Schwefelsäure gegen 600 Vol. des Gases.

Zur Darstellung erhitzt man 4 Th. Methylalkohol mit 6 Th. conc. Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler bis auf 140° und leitet das entweichende Gas zur Reinigung durch Kalilauge (Ber. 7, 699).

Durch gemässigte Einwirkung von Chlorgas entstehen die Substitutionsproducte: $CH_2Cl.O.CH_3$ bei 60° siedend, $(CH_2Cl)_2O$ bei 105° siedend, und zuletzt Perchlormethylaether $(CCl_3)_2O$, das sich gegen 100° zersetzt.

Aethylaether $(C_2H_5)_2O$ wird durch Erhitzen von Aethylalkohol mit Schwefelsäure dargestellt (s. S. 128).

Ein Gemenge von 5 Th. 80—90% Alkohol und 9 Th. Schwefelsäure wird in einem mit einem Kühler verbundenen Kolben erwärmt; durch den Stopfen des Kolbens ist ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer eingesetzt. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 140° gestiegen, lässt man durch eine in den Kolben reichende Röhre einen langsamen Strom von Alkohol zufliessen, so dass die Temperatur der Flüssigkeit stets gegen 140° beträgt. Die im Kolben zunächst gebildete Aethylschwefelsäure reagirt dann bei 140° mit dem zufliessenden Alkohol unter Bildung von Schwefelsäure und Aether, welcher continuirlich mit dem zuvor entstandenen Wasser abdestillirt. Das Destillat, ein Gemenge von Aether, Wasser und etwas Alkohol, wird mit Sodalösung geschüttelt, um schweflige Säure zu binden, dann die leichte

Aetherschicht abgehoben und über Aetzkalk destillirt. Der so gewonnene Aether enthält stets noch Alkohol beigemengt; um ihn vollständig von letzterem zu befreien, destillirt man ihn wiederholt über Natrium, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet. Ein Wassergehalt des Aethers kann durch Schütteln mit dem gleichen Volum CS_2 erkannt werden, indem alsdann eine Trübung auftritt. Auf Alkohol prüft man ihn durch Schütteln mit etwas Anilinviolett, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt.

Der Aethylaether ist eine bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem Geruch, mit dem specif. Gew. 0,736 bei 0°. Wasserfreier Aether gefriert nicht bis —80°. Er siedet bei 35° und verdampft sehr rasch schon bei mittlerer Temperatur. Löst sich in 10 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol. Fast alle in Wasser unlöslichen Kohlenstoffverbindungen, wie die Kohlenwasserstoffe, Fette und Harze, sind in ihm löslich. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Luft bilden seine Dämpfe ein explosives Gemenge. Seine Dämpfe bewirken beim Einathmen Bewusstlosigkeit. Ein Gemenge von 3 Th. Alkohol mit 1 Th. Aether bildet die sog. *Hoffmann'schen Tropfen.*

Mit Brom bildet der Aether eigenthümliche, krystallinische Additionsproducte, die dem sog. Bromhydrat vergleichbar sind; ebenso mit Wasser und verschiedenen Metallsalzen. Beim Erhitzen mit Wasser und Schwefelsäure auf 180° bildet er Aethylalkohol. Durch Einwirkung von Chlor auf gekühlten Aether entstehen verschiedene Substitutionsprodukte: Monochloraether $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$ Sdp. 98°, Dichloraether $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ Sdp. 145° und höhere Derivate. Ein isomerer Dichloraether $(CH_3.CHCl)_2O$ entsteht durch Einwirkung von HCl auf Aldehyd und siedet bei 116°. Das letzte Produkt der Einwirkung von Chlor auf Aether, der Perchloraether $(C_2Cl_5)_2O$, ist ein krystallinischer Körper, der bei 68° schmilzt und beim Destilliren in C_2Cl_6 und Trichloressigsäurechlorid $C_2Cl_3O.Cl$ zerfällt.

Leitet man Ozon in wasserfreien Aether, so entsteht eine dicke, beim Erhitzen explodirende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_8H_{20}O_3$, welche als ein Aethylhyperoxyd $(C_2H_5)_4O_3$ aufzufassen ist. Durch Wasser wird es in Alkohol und Wasserstoffhyperoxyd zerlegt.

Aethylmethylaether $C_2H_5.O.CH_3$ siedet bei 11°. **Methylpropylaether** $CH_3.O.C_3H_7$ siedet bei 50°.

Der normale **Propylaether** $(C_3H_7)_2O$ siedet bei 86°. Der **Isopropylaether**, aus Isopropyljodid, siedet bei 60—62°.

Isoamylaether $(C_5H_{11})_2O$ entsteht neben Amylen und dessen Polymeren beim Erhitzen von Gährungsamylalkohol mit Schwefelsäure und siedet bei 176°; sp. Gew. 0,779.

Cetylaether $(C_{16}H_{33})_2O$, aus Cetyljodid, krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 55° und siedet bei 300°.

Allylaether $(C_3H_5)_2O$, aus Allyljodid, siedet bei 85°.

Vinylaethylaether $C_2H_3.O.C_2H_5$ entsteht durch Erhitzen von Chloracetal $CH_2Cl.CH(O.C_2H_5)_2$ (aus Acetal durch Chlorirung und aus Dichloraether $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ mittelst Natriumalkoholat gewonnen) mit Natrium. Eine allylähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 35,5° siedet. Verbindet sich mit Cl_2 wieder zu Dichloraether. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt er in Aethylalkohol und Aldehyd (s. S. 124).

Allylaethylaether $C_3H_5.O.C_2H_5$, aus Allyljodid und Natriumaethylat, siedet bei 66°. Er verbindet sich direct mit Br_2, Cl_2 und ClOH.

Mercaptane und Thioaether.

Wie die Oxyde und Hydroxyde der Metalle analoge Schwefelverbindungen bilden, so entsprechen den Alkoholen die Thioalkohole oder Mercaptane und den Aethern die Thioaether oder Alkylsulfide:

$C_2H_5.SH$	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S$
Aethylsulfhydrat	Aethylsulfid.

Während sie im Allgemeinen den Alkoholen und Aethern ganz ähnlich sind, verleiht ihnen der in ihnen enthaltene Schwefel noch besondere specifische Eigenschaften. Der in den Alkoholen fast nur durch Alkalimetalle ersetzbare Wasserstoff kann in den Mercaptanen auch durch Schwermetalle (bei der Einwirkung von Metalloxyden) vertreten werden. Besonders leicht reagiren sie mit Quecksilberoxyd, wobei krystallinische Verbindungen gebildet werden:

$$2C_2H_5.SH + HgO = (C_2H_5.S)_2Hg + H_2O.$$

Daher auch ihre Bezeichnung als Mercaptane (von *Mercurium captans*).

Ihre allgemeinen Bildungsweisen sind denen der Alkohole und Aether ganz analog. Sie entstehen:

1) Bei der Einwirkung der Alkylhaloide auf Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:

$$C_2H_5Cl + KSH = C_2H_5.SH + KCl.$$

Aehnlich werden die Thioaether durch Einwirkung der Alkylhaloide auf Schwefelkalium gebildet:

$$2C_2H_5Cl + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2KCl.$$

Nimmt man anstatt K_2S Polysulfide, so erhält man Polysulfide der Alkoholradicale, wie $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} S_2$ Aethyldisulfid.

Die Alkylsulfide entstehen auch bei der Einwirkung der Alkylhaloide auf die Metallverbindungen der Mercaptane, wobei auch gemischte Thioaether erhalten werden können:

$$C_2H_5.SK + C_3H_7Cl = \begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>S + KCl.$$

Ferner werden sie auch durch Erhitzen der Quecksilberverbindungen der Mercaptane gebildet:

$$(C_2H_5.S)_2Hg = (C_2H_5)_2S + HgS.$$

2) Durch Destillation der aetherschwefelsauren Salze mit Kaliumsulfhydrat oder Schwefelkalium (v. S. 107):

$$SO_2\!\!<\!\begin{matrix}O.C_2H_5\\OK\end{matrix} + KSH = C_2H_5.SH + SO_4K_2$$

$$2SO_2\!\!<\!\begin{matrix}O.C_2H_5\\OK\end{matrix} + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2SO_4K_2.$$

Ebenso geben auch die neutralen Ester der Schwefelsäure, wie $SO_2(O.C_2H_5)_2$ (S. 141), durch Erhitzen mit KSH Mercaptane.

3) Eine directe Ersetzung des Sauerstoffs der Alkohole und Aether durch Schwefel, lässt sich durch Phosphorsulfid erzielen:

$$5C_2H_5.OH + P_2S_5 = 5C_2H_5.SH + P_2O_5 \text{ und}$$
$$5(C_2H_5)_2O + P_2S_5 = 5(C_2H_5)_2S + P_2O_5.$$

Zugleich entstehen hierbei, durch weitere Einwirkung von P_2O_5 auf die Alkohole, Phosphorsäureester derselben.

Die Mercaptane und Thioaether sind farblose, in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten, von sehr widerlichem, knoblauchartigem Geruch. Die Polysulfide der Alkoholradicale bilden gelbgefärbte Flüssigkeiten. Die Metallverbindungen der Mercaptane — Mercaptide genannt — können durch doppelte Umsetzungen der Alkaliverbindungen, wie auch durch directe Einwirkung der Metalloxyde erhalten werden.

Eisenchloridlösung giebt mit allen Mercaptanen eine dunkelrothe Färbung, welche nach einiger Zeit verschwindet (Ber. 13, 411). Bei der Oxydation mit Salpetersäure vereinigen sich die Mercaptane direct mit drei Atomen Sauerstoff und bilden die sog. Sulfosäuren (s. S. 145):

$$C_2H_5.SH + 3O = \underset{\text{Aethylsulfosäure.}}{C_2H_5.SO_3H}$$

Aehnlich addiren auch die Schwefelaether bei der Einwirkung von Salpetersäure 1 und 2 Atome Sauerstoff, unter Bildung von Sulfoxyden und Sulfonen:

$$\underset{\text{Diaethylsulfoxyd}}{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!\overset{IV}{S}O} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Diaethylsulfon.}}{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!\overset{VI}{S}O_2}$$

Man kann diese Verbindungen den Ketonen vergleichen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) können die Sulfoxyde, wie $(C_2H_5)_2SO$, wieder zu Sulfiden desoxydirt werden.

Durch Einwirkung von Silberoxyd können einige Thioverbindungen wieder in Sauerstoffverbindungen überführt werden:

$$(C_2H_5)_2S + Ag_2O = (C_2H_5)_2O + Ag_2S.$$

Methylmercaptan $CH_3.SH$ bildet eine leichte, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, die bei 20⁰ siedet. Methylsulfid $(CH_3)_2S$ siedet bei 37,5⁰ und verbindet sich mit Brom zu dem krystallinischen Bromid $(CH_3)_2SBr_2$. Durch concentr. Salpetersäure wird Methylsulfid zu dem Sulfoxyd $(CH_3)_2SO$ oxydirt, welches mit überschüssiger Säure das Salz $(CH_3)_2SO.NO_3H$ bildet, aus dem durch Baryumcarbonat das freie Sulfoxyd abgeschieden wird. Dasselbe wird ebenfalls aus dem Bromide $(CH_3)_2SBr_2$ durch Einwirkung von Silberoxyd gebildet und stellt ein in Wasser lösliches Oel dar, das in der Kälte erstarrt. Beim Erhitzen von Methylsulfid mit rauchender Salpetersäure entsteht Dimethylsulfon $(CH_3)_2SO_2$, ein krystallinischer Körper, der bei 109⁰ schmilzt und bei 238⁰ siedet.

Aethylmercaptan $C_2H_5.SH$ ist eine farblose, bei 36⁰ siedende Flüssigkeit, die bei raschem Verdunsten krystallinisch erstarrt; in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Zur Darstellung sättigt man eine conc. Lösung von KOH mit Schwefelwasserstoff, fügt aethylschwefelsaures Kalium hinzu und destillirt; das leichte Mercaptan schwimmt auf dem wässerigen Destillate. Um es ganz rein zu erhalten, schüttelt man es mit HgO, krystallisirt das feste Mercaptid aus Alkohol um und zerlegt es durch H_2S.

Das Quecksilbermercaptid $(C_2H_5.S)_2Hg$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 86⁰ schmelzen und

in Wasser nur wenig löslich sind. Mengt man Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung von $HgCl_2$, so wird die Verbindung $C_2H_5.S.HgCl$ gefällt. Die Kalium- und Natriumverbindungen erhält man am besten durch Auflösen der Metalle in mit Aether verdünntem Mercaptan; sie krystallisiren in weissen Nadeln.

Lässt man auf die Mercaptide Jod einwirken, so entstehen Disulfide:

$$2C_2H_5.SK + J_2 = (C_2H_5)_2S_2 + 2KJ.$$

Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$, durch Destillation von Aethylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von K_2S erhalten, siedet bei 91°. Es vereinigt sich mit einigen Metallchloriden zu Doppelverbindungen, wie $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ und $[(C_2H_5)_2S]_2.PtCl_4$.

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, bildet es das Sulfoxyd $(C_2H_5)_2SO$, eine ölige Flüssigkeit, die sich beim Destilliren zersetzt. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Diaethylsulfon $(C_2H_5)_2SO_2$, das in Wasser und in Alkohol löslich ist und in grossen farblosen Tafeln krystallisirt; es schmilzt bei 70° und siedet unzersetzt bei 248°. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird das Sulfoxyd in Schwefelaethyl zurückgewandelt.

Propylmercaptan $C_3H_7.SH$ siedet bei 68°; Isopropylmercaptan bei 58—60°. Das Dipropylsulfid $(C_3H_7)_2S$ siedet bei 130—135°.

Normalbutylmercaptan $C_4H_9.SH$ siedet bei 98°; Dibutylsulfid bei 182°; Diisobutylsulfid bei 173°. Letzteres giebt mit Salpetersäure nur ein Monoxyd, während aus dem Dibutylsulfid auch das Dioxyd erhalten wird (Ann. **175**, 349).

Cetylsulfid $(C_{16}H_{33})_2S$ krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 57° schmelzen.

Allylmercaptan $C_3H_5.SH$ ist dem Aethylmercaptan sehr ähnlich und siedet bei 90°.

Schwefelallyl $(C_3H_5)_2S$ bildet den Hauptbestandtheil des Knoblauchöls (aus *Allium sativum*) und wird durch Destillation des Knoblauchs mit Wasser erhalten. Es findet sich auch in vielen Cruciferen. Künstlich erhält man es durch Erwärmen von Allyljodid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung. Es ist ein farbloses, widerlich riechendes Oel, das in Wasser nur wenig löslich ist. Siedet bei 140°. Mit alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$ und $PtCl_4$ giebt es

krystallinische Niederschläge. Mit Silbernitrat bildet es die krystallinische Verbindung $(C_8H_5)_2S.2AgNO_3$.

In naher Beziehung zu den Sulfonen stehen die **Sulfinsäuren**:

$$\begin{matrix} {C_2H_5 \atop C_2H_5}\!>\!\overset{VI}{S}O_2 & \qquad & {C_2H_5 \atop H}\!>\!\overset{VI}{S}O_2 \\ \text{Diaethylsulfon} & & \text{Aethylsulfinsäure,} \end{matrix}$$

Sie enthalten die Atomgruppe $-SO_2H$, in welcher der Wasserstoff an Schwefel gebunden ist (s. unten) und als Säurewasserstoff functionirt, und können vielleicht auch als Derivate der hydroschwefligen Säure SO_2H_2 aufgefasst werden. Ihre Zinksalze entstehen durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf die Zinkalkyle:

$$ {C_2H_5 \atop C_2H_5}\!>\!Zn + 2SO_2 = {C_2H_5.SO_2 \atop C_2H_5.SO_2}\!>\!Zn;$$

ferner aus den Chloriden der Sulfosäuren durch Einwirkung von Zinkstaub:

$$2C_2H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2.$$

Durch Umwandlung der Zinksalze mittelst Baryumhydrat in die Baryumsalze und Zersetzen der letzteren mit Schwefelsäure gewinnt man die freien Sulfinsäuren, als dicke, stark saure Flüssigkeiten, die sich beim Erwärmen zersetzen. Das Zinksalz der **Aethylsulfinsäure** krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Durch Oxydation mit Salpetersäure werden die Sulfinsäuren leicht in Sulfosäuren übergeführt (s. S. 145):

$$\underset{\text{Aethylsulfinsäure}}{C_2H_5.SO_2H} + O = \underset{\text{Aethylsulfosäure.}}{C_2H_5.SO_2.OH}$$

Lässt man auf die Natriumsalze der Sulfinsäuren Alkyljodide einwirken, so entstehen die Sulfone:

$$ {C_2H_5 \atop Na}\!>\!SO_2 + C_2H_5J = {C_2H_5 \atop C_2H_5}\!>\!SO_2 + NaJ.$$

Es wird hierdurch erwiesen, dass in den Sulfinsäuren der Wasserstoff an Schwefel gebunden ist (Ber. 13, 1281).

Sulfinverbindungen. Die Sulfide der Alkoholradicale (Thioaether) vereinigen sich schon bei mittlerer Temperatur, schneller beim Erhitzen, mit den Jodiden (wie auch den Bromiden und Chloriden) der Alkoholradicale zu krystallinischen Verbindungen:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5J = \underset{\text{Triaethylsulfinjodid}}{(C_2H_5)_3\overset{IV}{S}J.}$$

welche den Halogenverbindungen der stark basischen Radicale (der Alkalimetalle) ganz analog sind. Bei der Ein-

wirkung von wässerigem Silberoxyd wird in ihnen das Halogenatom durch Hydroxyl ersetzt und es entstehen Hydroxyde, die dem Kalihydrat ähnlich sind:

$$(C_2H_5)_3SJ + AgOH = (C_2H_5)_3S.OH + AgJ.$$

Die Sulfinhaloide entstehen auch durch Erhitzen der Schwefelaether mit den Halogenwasserstoffen:

$$2(C_2H_5)_2S + HJ = (C_2H_5)_3S.J + C_2H_5.SH.$$

Aehnlich wirken auch Säurechloride. Bei der Einwirkung der Alkyljodide auf die Sulfide höherer Alkyle werden häufig die letzteren verdrängt (Ber. 8, 825):

$$(C_7H_7)_2S + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ + 2C_7H_7J.$$

$(C_2H_5)_2S.CH_3J$ u. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>S.C_2H_5J$ sollen isomer sein (?), wodurch eine Verschiedenheit der 4 Valenzen des Schwefels erwiesen wäre, (Journ. pract. Chem. 14, 193).

Die Hydroxyde der Sulfine bilden krystallinische, in Wasser leicht lösliche und an der Luft zerfliessliche Körper, von stark basischer Reaction. Gleich den Alkalien fällen sie aus Metallsalzen Metallhydroxyde, scheiden aus den Ammoniumsalzen Ammoniak aus, absorbiren CO_2 und sättigen die Säuren unter Bildung neutraler Salze:

$$(C_2H_5)_3S.OH + NO_3H = (C_2H_5)_3S.NO_3 + H_2O.$$

Wir finden somit beim Schwefel (wie auch beim Selen und Tellur) ähnliche Verhältnisse wie bei den Elementen der Stickstoffgruppe. Wie Stickstoff und Phosphor durch Vereinigung mit 4 Atomen Wasserstoff (wie auch mit Alkoholradicalen) die Gruppen Ammonium NH_4 und Phosphonium PH_4 bilden, die den Alkalimetallen ganz ähnliche Verbindungen geben, — ebenso bildet der Schwefel und seine Analogen mit drei einwerthigen Alkylen die Sulfonium- oder Sulfinverbindungen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch andere Metalloide und die wenig positiven Metalle, wie Blei und Zinn; durch Anlagerung von Wasserstoff oder Alkylen erlangen sie einen stark basischen metallischen Charakter (siehe die metallorganischen Verbindungen).

Von den Sulfinverbindungen sind nur die des Methyls und Aethyls näher untersucht; die Methylverbindungen sind den Aethylverbindungen ganz ähnlich.

Triaethylsulfinjodid $(C_2H_5)_3SJ$, durch Erwärmen von Aethylsulfid mit Aethyljodid auf 100° erhalten, krystallisirt aus Wasser und Alkohol in rhombischen Tafeln. Aus der Lösung des Chlorids

wird durch Platinchlorid das Doppelsalz $[(C_2H_5)_3SCl]_2.PtCl_4$ in rothen Nadeln gefällt.

Triaethylsulfinhydroxyd $(C_2H_5)_3S.OH$ bildet zerfliessliche Krystalle und reagirt stark alkalisch. Sein Nitrat $(C_2H_5)_3S.O.NO_2$ krystallisirt in zerfliesslichen Schuppen. Mit Salzsäure entsteht aus dem Hydroxyde das Chlorid $(C_2H_5)_3SCl$.

Selen- und Tellurverbindungen.

Dieselben sind den Schwefelverbindungen ganz ähnlich und entstehen nach analogen Methoden.

Aethylselenmercaptan $C_2H_5.SeH$ ist eine farblose, widerlich riechende, leicht flüchtige Flüssigkeit. Mit Quecksilberoxyd bildet es leicht ein Mercaptid. **Selenaethyl** $(C_2H_5)_2Se$ ist ein gelbes schweres Oel, das bei 108° siedet. Es vereinigt sich direct mit den Halogenen, z. B. zu $(C_2H_5)_2SeCl_2$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht das Oxyd $(C_2H_5)_2SeO$, das mit Salpetersäure das Salz $(C_2H_5)_2Se(NO_3)_2$ bildet.

Tellurmethyl $(CH_3)_2Te$ ist durch Destillation von methylschwefelsaurem Baryum mit Kaliumtellur erhalten worden, als ein schweres gelbes Oel, das bei 80—82° siedet. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus ihm das salpetersaure Salz des Oxydes $(CH_3)_2Te(NO_3)_2$. Durch Salzsäure wird aus der wässerigen Lösung dieses Salzes das Chlorid $(CH_3)_2TeCl_2$ als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, welches mit Silberoxyd das Oxyd $(CH_3)_2TeO$ bildet. Letzteres ist ein krystallinischer, zerfliesslicher Körper. Seinen Eigenschaften nach kann es mit CaO oder PbO verglichen werden; es reagirt stark alkalisch, verdrängt Ammoniak aus Ammoniumsalzen und neutralisirt die Säuren unter Bildung von Salzen.

Mit Methyljodid vereinigt sich das Tellurmethyl zu **Trimethyltellurjodid** $(CH_3)_3TeJ$, das bei der Einwirkung von wässerigem Silberoxyd das stark basische **Hydroxyd** $(CH_3)_3Te.OH$ bildet, welches dem Kaliumhydroxyd gleicht.

Telluraethyl $(C_2H_5)_2Te$ ist ein röthliches Oel, das sich in Salpetersäure zu $(C_2H_5)_2Te(NO_3)_2$ löst. Salzsäure fällt aus der Lösung des Salzes das Chlorid $(C_2H_5)_2TeCl_2$; Jodwasserstoffsäure fällt das Jodid $(C_2H_5)_2TeJ_2$, als ein orangerothes Pulver, das bei 50° schmilzt.

Ester der Mineralsäuren.

Die Ester oder zusammengesetzten Aether (v. S. 127) sind den Salzen ganz analog constituirt, wenn man die Alkohole den Metallbasen vergleicht. Sie können als Derivate der

Alkohole aufgefasst werden, in denen der Alkoholwasserstoff durch Säureradicale ersetzt ist, oder als Derivate der Säuren, deren Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, — wie das auch in der verschiedenen Benennungsweise der Ester zum Ausdruck kommt:

$C_2H_5.O.NO_2$ (Aethylnitrat) oder $NO_2.O.C_2H_5$ (Salpetersäure-aethylester).

Die erste Betrachtungsweise eignet sich mehr für die Ester der mehrwerthigen Alkohole, die letztere für die der mehrbasischen Säuren. In diesen können alle, oder nur 1 Wasserstoffatom durch Alkoholradicale ersetzt werden; es entstehen so die neutralen Ester und die sog. Aethersäuren, die den sauren Salzen entsprechen:

$$SO_2\begin{matrix}\nearrow O.C_2H_5\\ \searrow O.C_2H_5\end{matrix} \qquad SO_2\begin{matrix}\nearrow O.C_2H_5\\ \searrow OH\end{matrix}$$

Schwefelsäure-aethylester — Aethylschwefelsäure.

Die neutralen Ester sind fast alle flüchtig; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein bequemes Mittel, um die Moleculargrösse und somit auch die Basicität der Säuren festzustellen. Die Aethersäuren sind nicht flüchtig, in Wasser löslich und bilden mit den Basen Salze.

Durch Erhitzen mit Wasser zerfallen alle Ester, besonders leicht die Aethersäuren, in ihre Componenten — in Alkohole und Säuren. Besonders leicht geschieht dies beim Erwärmen mit Kali- oder Natronhydrat in wässeriger oder alkoholischer Lösung — eine Operation, die Verseifung genannt wird:

$$\begin{matrix}C_2H_5\searrow\\ C_2H_3O\nearrow\end{matrix}O + KOH = C_2H_5.OH + C_2H_3O.OK$$

Essigsäure-aethylester — Alkohol — Essigsaures Kalium.

Der verschiedenen Auffassungsweise der Ester als Derivate von Alkoholen oder Säuren, entsprechen auch zwei allgemeine synthetische Bildungsweisen derselben, indem man entweder 1) auf die Säuren (ihre Alkali- oder Silbersalze) mit Alkylaloiden reagirt:

$$NO_2.O.Ag + C_2H_5J = NO_2.O.C_2H_5 + AgJ$$

oder 2) auf die Alkohole oder die Metallalkoholate Säurechloride einwirken lässt:

$$2C_2H_5.OH + SO_2Cl_2 = SO_2\begin{matrix}\nearrow O.C_2H_5\\ \searrow O.C_2H_5\end{matrix} + 2HCl$$

$$3C_2H_5.OH + BCl_3 = B(O.C_2H_5)_3 + 3HCl.$$

Ausser nach diesen, meist sehr glatt und vollständig verlaufenden Reactionen, können die Ester auch durch directe Zusammenwirkung von Alkoholen und Säuren, wobei zugleich Wasser gebildet wird, entstehen:

$$C_2H_5.OH + NO_2.OH = C_2H_5.O.NO_2 + H_2O.$$

Die Umsetzung findet jedoch nur allmählig, mit der Zeit vorschreitend statt; sie wird durch Erwärmen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Neben dem Ester finden sich stets Alkohol und freie Säure, die nicht weiter aufeinander reagiren. Wenn man aber dem Reactionsgemenge den Ester entzieht (so durch Destillation), so kann eine fast vollständige Reaction erzielt werden. Es sind diese Verhältnisse ganz ähnlich denen bei der Zusammenwirkung zweier Salze (vergl. Anorg. Chemie, 4. Aufl p. 323). Eine nähere Ausführung der bei der Zusammenwirkung von Säuren und Alkoholen stattfindenden Vorgänge ist bei den Estern der Fettsäuren gegeben.

Die mehrbasischen Säuren geben bei der Einwirkung auf Alkohole meist nur die primären Ester- oder Aethersäuren. Die Halogenwasserstoffsäuren verhalten sich den einbasischen Säuren ganz ähnlich; die so gebildeten Alkylhaloide (s. S. 77) können als Haloidester der Alkohole bezeichnet werden.

Ester der Salpetersäure.

Salpetersäure-methylester $CH_3.O.NO_2$, Methylnitrat, wird durch Destillation von Methylalkohol mit Salpetersäure gewonnen und bildet eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die bei 66° siedet; specif. Gewicht 1,182 bei 20°. Beim Erhitzen auf 150° oder durch Schlag explodirt Methylnitrat sehr heftig.

Zur Darstellung destillirt man ein Gemenge von Methylalkohol (5 Th.) mit Schwefelsäure (10 Th.) und Salpeter (2 Th.), oder ein Gemenge von Holzgeist mit Salpetersäure, unter Zusatz von etwas Harnstoff (vergl. Aethylnitrat).

Salpetersäure-aethylester $C_2H_5.O.NO_2$, Aethylnitrat. Erwärmt man Alkohol mit Salpetersäure, so bildet sich durch theilweise Oxydation des Alkohols salpetrige Säure, welche Salpetrigsäure-aethylester giebt. Zerstört man jedoch die salpetrige Säure nach Massgabe ihrer Bildung (am Besten

durch Zusatz von Harnstoff), so erhält man reinen Salpetersäureester.

120—150 Gr. eines Gemenges von 1 Vol. Salpetersäure (vom sp. Gew. 1,4) und 2 Vol. Alkohol (80—90%) wird mit 1—2 Gramm Harnstoff versetzt und destillirt. Bei grösseren Mengen findet zuweilen Explosion statt. Das Destillat wird mit Wasser geschüttelt und der schwerere Ester von der wässerigen Flüssigkeit getrennt.

Er bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 86° siedet; sp. Gew. 1,112 bei 15°. Er ist in Wasser fast unlöslich und brennt mit weissem Licht. Bei plötzlichem starkem Erhitzen kann Explosion eintreten. Beim Erwärmen mit Ammoniak erhält man das salpetersaure Salz des Aethylamins. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydroxylamin.

Der Propylester $C_3H_7.O.NO_2$ (Ber. **14**, 421), siedet bei 110°, der Isopropylester bei 101—102°, der Isobutylester bei 123°. Der Cetylester $C_{16}H_{33}.O.NO_2$ erstarrt bei 10°.

Ester der salpetrigen Säure.

Die Ester der salpetrigen Säure sind mit den Nitroaethanen (S. 94) isomer. In beiden findet sich die Gruppe NO_2; aber während in den Nitrokörpern der Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, wird die Bindung in den Estern durch Sauerstoff vermittelt:

$C_2H_5.NO_2$	$C_2H_5.O.NO$
Nitroaethan	Salpetrigsäureester.

Entsprechend ihrer verschiedenen Structur, zerfallen die Salpetrigsäureester durch Einwirkung der Alkalien in Alkohole und salpetrige Säure, während die Nitrokörper keine Zersetzung erleiden. Durch nascirenden Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) werden nur letztere in Amine verwandelt, während die Ester Alkohole bilden.

Die Ester der salpetrigen Säure entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohole. Man sättigt den Alkokol mit den Dämpfen der salpetrigen Säure und destillirt; oder man destillirt ein Gemenge des Alkohols mit NO_2K und Schwefelsäure.

Salpetrigsäure-methylester $CH_3.O.NO$, Methylnitrit, ist ein angenehm riechendes Gas, das bei starker Kälte sich zu einer gelblichen Flüssigkeit verdichtet, die bei —12° siedet.

Salpetrigsäure-aethylester $C_2H_5.O.NO$, Aethylnitrit, ist eine bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,947 bei 15°, die bei +16° siedet. Er ist in Wasser unlöslich und besitzt einen äpfelähnlichen Geruch. Am besten gewinnt man ihn durch Erhitzen eines Gemenges von Alkohol und Salpetersäure mit Kupferspähnen. Oder man destillirt ein Gemenge von Alkohol und rauchender Salpetersäure nach mehrstündigem Stehenlassen. Das Destillat wird mit Wasser (zur Entziehung von Alkohol) und mit Sodalösung geschüttelt, entwässert und destillirt (vergl. Ann. **126**, 71).

Beim Stehen mit Wasser zersetzt sich Aethylnitrit allmählich unter Entwickelung von Stickoxyd; unter Umständen kann Explosion eintreten. Durch Schwefelwasserstoff wird er in Alkohol und Ammoniak zersetzt.

Salpetrigsäure-tertiärbutyl $C(CH_3)_3.O.NO$ siedet bei 77°.

Salpetrigsäure-amylester $C_5H_{11}.O.NO$, durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Salpetersäure erhalten, ist eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 96° siedet. Beim Erhitzen der Dämpfe auf 250° findet Verpuffung statt. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in Amylalkohol und Ammoniak zerlegt. Beim Erhitzen mit Methylalkohol wird er in Methylnitrit und Amylalkohol umgesetzt.

Ester der Schwefelsäure.

Als zweibasische Säure bildet die Schwefelsäure zwei Reihen von Estern, die neutralen Ester und die Aetherschwefelsäuren (vergl. S. 138).

1) Die neutralen Ester entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf schwefelsaures Silber SO_4Ag_2; ferner werden sie in geringerer Menge beim Erhitzen der Aetherschwefelsäuren oder der Alkohole mit Schwefelsäure gebildet, und können dem Produkt mittelst Chloroform entzogen werden. Sie bilden schwere, in Aether lösliche Flüssigkeiten von Pfeffermünz-ähnlichem Geruch, die fast unzersetzt sieden. In Wasser sinken sie unter und zersetzen sich allmählig in Aetherschwefelsäure und Alkohol:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + H_2O = SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Der Dimethylester $SO_2(O.CH_3)_2$ siedet unzersetzt bei 188°. Der Diaethylester $SO_2(O.C_2H_5)_2$ siedet unter theilweiser Zersetzung bei 208°; beim Erhitzen mit Alkohol bildet er Aethylschwefelsäure und Aethylaether (Ber. **13**, 1699, **15**, 947).

Lässt man auf Alkohole Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 einwirken, so entstehen die Chlorsulfonsäureester:

$$C_2H_5.OH + SO_2Cl_2 = SO_2\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + HCl,$$

die beim Erhitzen mit mehr Alkohol Aetherschwefelsäuren und Alkylchloride bilden. Es sind das sehr stechend riechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeiten (Chlorsulfonsäureaethylester $Cl.SO_2.O.C_2H_5$ siedet gegen 150⁰), die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden.

2) Die Aetherschwefelsäuren entstehen beim Mengen der Alkohole mit conc. Schwefelsäure:

$$SO_2(OH)_2 + C_2H_5.OH = SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O.$$

Die Reaction findet unter Erwärmung statt, ist jedoch keine vollständige, indem das Gemenge stets freie Schwefelsäure und Alkohol enthält (vergl. S. 139). Zur Abscheidung der Aethersäuren wird das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem Baryumcarbonat unter Kochen gesättigt. Hierbei wird die unverändert gebliebene Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden, während die Baryumsalze der Aetherschwefelsäuren leicht löslich sind und durch Eindampfen des Filtrates auskrystallisirt werden können. Die freien Säuren erhält man durch genaues Ausfällen der Baryumsalze mit Schwefelsäure, oder durch Zersetzen der Bleisalze (durch Sättigen des Productes mit Bleicarbonat bereitet) mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure.

Ferner entstehen die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung der Alkylene mit conc. Schwefelsäure (v. S. 65).

Die Aetherschwefelsäuren bilden dicke, nicht destillirbare Flüssigkeiten, die zuweilen krystallisiren. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether. Beim Kochen oder Erwärmen mit Wasser werden sie in Schwefelsäure und Alkohol zerlegt:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O = SO_4H_2 + C_2H_5.OH.$$

Beim Destilliren zerfallen sie in Schwefelsäure und Alkylene (S. 63); beim Erhitzen mit Alkoholen bilden sie die einfachen und gemischten Aether (S. 127).

Sie reagiren stark sauer und bilden Salze, die in Wasser leicht löslich sind und meist leicht krystallisiren. Beim Kochen mit Wasser werden die Salze allmählich in Sulfate

und Alkohol zerlegt. Die Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren werden vielfach zu verschiedenen Reactionen angewandt. So bilden sie mit KSH und K_2S die Mercaptane und Thioaether (S. 131), mit den Salzen der Fettsäuren die Ester derselben, mit KCN die Alkylcyanide etc.

Methylschwefelsäure $SO_4(CH_3)H$ ist ein dickes Oel, das bis -30^0 nicht erstarrt. Das Kaliumsalz $SO_4(CH_3)K + {}^1/_2H_2O$ bildet zerfliessliche Blättchen. Das Baryumsalz $(CH_3.SO_4)_2Ba+2H_2O$ krystallisirt in Tafeln.

Aethylschwefelsäure $SO_4(C_2H_5)H$ wird durch Mengen von Alkohol (1 Th.) mit conc. Schwefelsäure (2 Th.) gewonnen und entsteht auch durch Verbindung von C_2H_4 mit Schwefelsäure (S. 65). Eine dicke, nicht krystallisirbare Flüssigkeit, vom sp. Gewicht 1,316 bei 16^0. Das Kaliumsalz $SO_4(C_2H_5)K$ ist wasserfrei und bildet leicht lösliche Blättchen. Das Ba- und Ca-Salz krystallisiren mit $2H_2O$ in grossen Blättern. Ueber zwei verschiedene Baryumsalze der Methyl- und Aethylschwefelsäure siehe Ann. **218**, 299.

Amylschwefelsäure $SO_4(C_5H_{11})H$. Durch Mengen von gew. Gährungsamylalkohol mit Schwefelsäure und Neutralisiren mit Baryumcarbonat erhält man zwei isomere Amylschwefelsäurebaryumsalze, die beide in grossen Blättern krystallisiren, aber in Wasser verschieden löslich sind, und durch mehrfaches Umkrystallisiren getrennt werden können. Das schwerer lösliche Salz, in grösserer Menge entstehend, giebt Isobutylcarbinol, das leichter lösliche dagegen activen Amylalkohol (s. S. 120).

Ester der schwefligen Säure.

Für die empirische Formel der schwefligen Säure SO_3H_2 sind zwei Structurfälle möglich:

$$\overset{IV}{SO}\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \qquad \text{und} \qquad H\overset{VI}{S}O_2.OH.$$

Symm. schweflige Säure — **Unsymm. schweflige Säure.**

Die gewöhnlichen Mineralsalze der schwefligen Säure entsprechen wahrscheinlich der Formel 2, und scheint es, dass in ihnen ein Metallatom an Schwefel gebunden ist:

$$Ag.SO_2.OAg \qquad K.SO_2.OH$$

Silbersulfit — **Primäres Kaliumsulfit.**

Es ergiebt sich dies aus den im Folgenden zu besprechenden Verhältnissen.

1) Ester der symmetrischen schwefligen Säure.

Dieselben entstehen durch Einwirkung von Chlorthionyl $SOCl_2$ oder Schwefelchlorür S_2Cl_2 auf Alkohole:

$$SOCl_2 + 2C_2H_5.OH = SO\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix} + 2HCl \quad \text{und}$$

$$S_2Cl_2 + 3C_2H_5.OH = SO\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix} + C_2H_5.SH + 2HCl;$$

Das zugleich entstehende Mercaptan erleidet eine weitere Zersetzung. Sie bilden in Wasser unlösliche, flüchtige Flüssigkeiten, von pfeffermünzähnlichem Geruch, und werden durch Wasser, namentlich beim Erhitzen, in Alkohole und schweflige Säure gespalten.

Schwefligsäure-methyl-ester $SO(O.CH_3)_2$, Methylsulfit, siedet bei 121°. Der **Aethyl-ester** $SO(O.C_2H_5)_2$ siedet bei 161°; spec. Gew. 1,106 bei 0°. Mit PCl_3 entsteht aus ihm das **Chlorid** $SO\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix}$, eine bei 122° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Alkohol, SO_2 und HCl zerlegt wird; es ist isomer mit dem Aethylsulfonsäurechlorid $C_2H_5.SO_2Cl$ (S. 147). Mischt man den Aethylester mit einer verdünnten Lösung der aequivalenten Menge KOH, so scheidet sich ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes Kaliumsalz $SO\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown OK\end{smallmatrix}$, aus, das als ein Salz der nicht beständigen aethylschwefligen Säure zu betrachten ist.

2) Ester der unsymmetrischen schwefligen Säure.

Sie entstehen durch Einwirkung von schwefligsaurem Silber auf die Alkyljodide in aetherischer Lösung:

$$Ag.SO_2.OAg + 2C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.O.C_2H_5 + 2AgJ$$

Eine Alkylgruppe ist in ihnen an Schwefel, die andere an Sauerstoff gebunden; beim Erhitzen mit Alkalien oder Wasser wird nur die letztere als Alkohol abgespalten und es entstehen Sulfosäuren:

$$C_2H_5.SO_2.O.C_2H_5 + H_2O = \underset{\text{Aethylsulfosäure.}}{C_2H_5.SO_2.OH} + C_2H_5.OH$$

Umgekehrt können die Ester aus den Sulfosäuren dargestellt werden, indem man auf deren Salze mit Alkyljodiden einwirkt, oder mit den Chloriden der Sulfosäuren auf Natriumalkoholate reagirt:

$$\underset{\text{Aethylsulfosäurechlorid}}{C_2H_5.SO_2Cl} + C_2H_5.O.Na = \underset{\text{Aethylsulfosäure-aethylester.}}{C_2H_5.SO_2.O.C_2H_5} + NaCl$$

Man kann daher die aus Silbersulfit gebildeten Ester auch als Ester der Sulfosäuren auffassen. Sie sieden beträchtlich höher als die isomeren Ester der symmetrischen schwefligen Säure; im Unterschiede zu letzteren wird in ihnen durch Alkalien nur eine Alkylgruppe abgespalten (s. oben).

Der **unsymm. Schwefligsäure-aethylester** oder **Aethylsulfosäure-aethylester** $C_2H_5.SO_2.O.C_2H_5$, nach den oben erwähnten Methoden entstehend, siedet bei 213,4°; sp. Gew. 1,171 bei 0°.

Der **Methylester** $C_2H_5.SO_2.O.CH_3$ siedet gegen 198°.

3) Sulfosäuren $C_nH_{2n+1}.SO_2.OH$.

Die Sulfosäuren oder Sulfonsäuren, welche die an Kohlenstoff gebundene Sulfogruppe $-SO_2.OH$ enthalten, können als Esterderivate der unsymmetrischen schwefligen Säure $HSO_2.OH$ betrachtet werden, da sie aus den neutralen Estern derselben durch Abspaltung einer Alkylgruppe entstehen (s. S. 144). Ferner können ihre Salze auch direct aus den schwefligsauren Alkalien durch Erhitzen mit Alkylhaloiden (in conc. wässeriger Lösung auf 120—150°) gewonnen werden:

$$K.SO_2.OK + C_2H_5J = \underset{\text{Aethylsulfos. Kalium.}}{C_2H_5.SO_2.OK} + KJ$$

$$2K.SO_2.OK + C_2H_4Br_2 = \underset{\text{Aethylendisulfos. Kalium.}}{C_2H_4\begin{matrix}\diagup SO_2.OK\\ \diagdown SO_2.OK\end{matrix}} + 2KBr.$$

Aehnlich wie die schweflige Säure (ihre Salze) mit Alkyljodiden Alkylsulfonsäuren bildet, so vermögen auch andere ungesättigte Mineralsäuren (wie salpetrige Säure und arsenige Säure) analog constituirte Verbindungen zu bilden (vergl. die Nitroaethane und Methylarsonsäure, p. 168) Man erklärt dies gewöhnlich aus der unsymmetrischen Constitution dieser Säuren; vielleicht aber beruht es darauf, dass die niederen Säuren gleichsam nicht gesättigt sind (vergl. Ber. **16**, 1439).

Andererseits werden die Sulfosäuren durch Oxydation der Mercaptane und der Alkyldisulfide (S. 132) (wie auch der Schwefelcyanate) mittelst Salpetersäure gebildet:

$$\underset{\text{Aethylmercaptan}}{C_2H_5.SH} + 3O = \underset{\text{Aethylsulfosäure.}}{C_2H_5.SO_2.OH}$$

Umgekehrt können die Sulfosäuren (durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf ihre Chloride — wie $C_2H_5.SO_2Cl$) wieder zu Mercaptanen reducirt werden: $C_2H_5.SO_2Cl + 3H_2 = C_2H_5.SH + HCl + 2H_2O$. In gleicher Weise entstehen die Sulfosäuren durch Oxydation der Sulfinsäuren $C_2H_5.SO_2.H$ und können wieder in letzteren umgewandelt werden (vergl. S. 135). Alle diese Reactionen zeigen deutlich, dass in den Sulfosäuren die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist, und dass daher wahrscheinlich auch in den Salzen der schwef-

ligen Säure das eine Metallatom sich in directer Bindung mit Schwefel befindet. Ferner können die Sulfosäuren auch durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd SO_3 auf Alkohole, Aether und verschiedene andere Körper entstehen, eine Reaction, die bei den Benzolkörpern ganz allgemein und sehr leicht stattfindet.

Die Alkylsulfosäuren bilden dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die meistens krystallisirbar sind. Beim Erhitzen erleiden sie Zersetzung. Durch Kochen mit Alkalilauge werden sie nicht verändert; nur beim Schmelzen mit festen Alkalien zerfallen sie in Sulfite und Alkohole:

$$C_2H_5.SO_2.OK + KOH = KSO_2.OK + C_2H_5.OH.$$

Durch Einwirkung von PCl_5 entstehen aus den Sulfosäuren die Chloride, wie $C_2H_5.SO_2Cl$, welche durch nascirenden Wasserstoff zu Mercaptanen reducirt werden, und bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten die neutralen Ester $C_2H_5.SO_3.C_2H_5$ bilden (S. 144).

Methylsulfosäure $CH_3.SO_3H$ ist eine dicke, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die nicht krystallisirt. Ueber 130° erhitzt erleidet sie Zersetzung. Um sie rein darzustellen, führt man sie in das Bleisalz über, zersetzt die Lösung mit H_2S, filtrirt das Schwefelblei ab und verdunstet die Lösung.

Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und gut krystallisirbar. Das Baryumsalz $(CH_3.SO_3)_2Ba + 1^1/_2H_2O$ krystallisirt in rhombischen Tafeln. Ihr Chlorid $CH_3.SO_2Cl$ siedet gegen 160° und wird durch Wasser allmählig in Methylsulfosäure und HCl zersetzt.

Eine interessante Bildungsweise der Methylsulfosäure ist folgende. Lässt man feuchtes Chlor auf Schwefelkohlenstoff CS_2 einwirken, so entsteht der Körper CCl_4SO_2, der als das Chlorid der **Trichlormethylsulfosäure** $CCl_3.SO_2Cl$ zu betrachten ist. Es ist das ein farbloser, krystallinischer Körper, der bei 135° schmilzt und bei 170° siedet. Er löst sich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser, und besitzt einen kampferartigen, zu Thränen reizenden Geruch. Zur Darstellung desselben lässt man ein Gemenge von 500 Gr. Salzsäure, 300 Gr. grobgekörntem $Cr_2O_7K_2$, 200 Gr. Salpetersäure und 30 Gr. Schwefelkohlenstoff in einem offenen Kolben etwa 8 Tage stehen. Hierauf fügt man Wasser hinzu, um die Salze zu lösen, und filtrirt die Krystalle CCl_4SO_2 ab.

Kocht man das Chlorid mit Kalilauge oder Barytwasser, so erhält man Salze der **Trichlormethylsulfosäure** $CCl_3.SO_3H$, deren Baryumsalz $(CCl_3.SO_3)_2Ba + H_2O$ in Blättchen krystallisirt. Die freie Säure kann aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden werden und krystallisirt in zerfliesslichen Prismen. Lässt man auf die Lösung der Säure nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) einwirken, so erhält man successive die Körper $CHCl_2.SO_3H$, $CH_2Cl.SO_3H$ und zuletzt $CH_3.SO_3H$ — die Methylsulfosäure. Es bildeten diese Reactionen einen der ersten Fälle der Umwandlung eines mineralischen Körpers (CS_2) in einen sog. organischen.

Aethylsulfosäure $C_2H_5.SO_3H$ bildet eine dicke Flüssigkeit, die krystallisirbar ist. Ihr Bleisalz $(C_2H_5.SO_3)_2Pb$ krystallisirt in leicht löslichen Blättchen. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie zu Aethylschwefelsäure $SO_4(C_2H_5)H$ oxydirt. Ihr Chlorid $C_2H_5.SO_2Cl$ bildet eine bei 173° siedende Flüssigkeit.

Ester der Thioschwefelsäure.

Wie aus den Salzen der schwefligen Säure durch Alkyljodide die Alkylsulfosäuren gebildet werden (S. 145), so entstehen aus den Salzen der Thioschwefelsäure (unterschwefligen Säure) die entsprechenden Alkylthiosulfosäuren:

$$KS.SO_3K + C_2H_5J = C_2H_5.S.SO_3K + KJ.$$

Es reagiren in dieser Weise jedoch nur die primären gesättigten Alkyljodide (Ber. 15, 1939). Die Aethylverbindung ist auch durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Mercaptan mit Natriumsulfit SO_3Na_2 erhalten worden. Die Salze der Alkylthiosulfosäuren krystallisiren gut. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie in Mercaptane und schweflige Säure gespalten. Beim Erhitzen zerfallen sie in Alkyldisulfide $(C_2H_5)_2S_2$ und dithionsaure Salze (resp. $SO_4K_2 + SO_2$).

Ester der Ueberchlorsäure.

Ueberchlorsäure-aethylester $ClO_4.C_2H_5$, durch Einwirkung von Aethyljodid auf überchlorsaures Silber erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit, die beim Erhitzen explodirt.

Ester der Borsäure.

Die Ester der dreibasischen Borsäure $B(OH)_3$ entstehen bei der Einwirkung von BCl_3 auf Alkohole, neben Estern der einbasischen Säure BO.OH. Die erstern sind flüchtige, dicke Flüssigkeiten,

während die letzteren bei der Destillation sich zersetzen. Saure Ester oder Estersäuren der Borsäure sind nicht bekannt. Durch Wasser werden die Ester sehr leicht zersetzt.

Borsäure-methylester $B(O.CH_3)_3$ siedet bei 65°. Der **Aethylester** $B(O.C_2H_5)_3$ wird auch durch Destillation von aethylschwefelsaurem Kalium mit Borax erhalten und siedet bei 119°.

Ester der Phosphorsäuren.

Von der dreibasischen Phosphorsäure $PO(OH)_3$ leiten sich drei Reihen von Estern ab: die primären, secundären und tertiären, welche alle dicke Flüssigkeiten darstellen. Nur die tertiären sind unzersetzt flüchtig.

Phosphorsäure-triaethylester $PO(O.C_2H_5)_3$ wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Natriumaethylat erhalten:

$$POCl_3 + 3C_2H_5.ONa = PO(O.C_2H_5)_3 + 3NaCl.$$

Er bildet eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, die bei 215° siedet. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht in den Diaethylester, dessen Bleisalz durch Kochen mit Bleioxyd erhalten wird.

Diaethyl-phosphorsäure $PO\begin{cases}(O.C_2H_5)_2\\OH\end{cases}$ wird durch Zersetzen des Bleisalzes mit H_2S als dicker Syrup gewonnen. Das Bleisalz krystallisirt in seideglänzenden Nadeln und zersetzt sich beim Erhitzen in den Triaethylester und das in Wasser unlösliche Bleisalz der **Monoaethylphosphorsäure** $PO(OH)_2.O.C_2H_5$.

Die Ester der symmetrischen phosphorigen Säure $P(OH)_3$ entstehen durch Einwirkung von PCl_3 auf Alkohole. Der **Triaethylester** $P(O.C_2H_5)_3$ siedet bei 191°.

Von der unsymmetrischen phosphorigen Säure $HPO(OH)_2$ lässt sich die Existenz von Aethersäuren $C_2H_5.PO(OH)_2$ ableiten, die den Sulfosäuren $C_2H_5.SO_2.OH$ (S. 145) entsprechen. Diese Phosphosäuren genannten Verbindungen entstehen bei der Oxydation der primären Phosphine (S. 161) mittelst Salpetersäure:

$$P(CH_3)H_2 + O_3 = CH_3.PO(OH)_2.$$

Sie bilden wallrathähnliche, krystallinische Körper, sind in Wasser löslich, reagiren stark sauer und geben saure und neutrale Salze, die meist krystallisirbar sind.

Methylphosphosäure $CH_3PO(OH)_2$ schmilzt bei 105°. PCl_5 bildet daraus $CH_3.POCl_2$, welches bei 32° schmilzt und bei 163° siedet. Durch Wasser wird das Chlorid wieder in die Säure verwandelt.

Aethylphosphosäure $C_2H_5.PO(OH)_2$ schmilzt bei 44°.

Auch von der unterphosphorigen Säure $H_2PO.OH$ leiten sich ähnliche Verbindungen ab, welche Phosphinsäuren genannt

werden können. Sie entstehen durch Oxydation der secundären Phosphine mittelst Salpetersäure:

$$P(CH_3)_2H + O_2 = (CH_3)_2PO.OH.$$

Die **Dimethylphosphinsäure** $(CH_3)_2PO.OH$ bildet eine paraffinähnliche Masse, die bei 76° schmilzt und unzersetzt flüchtig ist.

Ester der Arsensäuren.

Arsensäureaethylester $AsO(O.C_2H_5)_3$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf arsensaures Silber AsO_4Ag_3 und bildet eine dicke Flüssigkeit, die bei 235° siedet.

Ester der arsenigen Säure $As(OH)_3$ entstehen durch Destillation von Arsenbromür $AsBr_3$ mit Natriumalkoholaten. Sie sind unzersetzt flüchtig; durch Wasser werden sie sogleich in arsenige Säure und Alkohole zerlegt. Der Methylester $As(O.CH_3)_3$ siedet bei 128°; der Aethylester bei 166°.

Ferner existiren den Phosphosäuren $C_2H_5.PO(OH)_2$ und den Phosphinsäuren $(C_2H_5)_2PO.OH$ ganz entsprechende Arsenverbindungen, wie die **Methylarsonsäure** $CH_3.AsO(OH)_2$ und die **Dimethylarsinsäure** $(CH_3)_2AsO.OH$ oder **Kakodylsäure**. Dieselben werden bei den Verbindungen des Arsens mit Alkoholradicalen näher betrachtet werden.

Ester der Kieselsäuren.

Dieselben entstehen durch Einwirkung von $SiCl_4$ und $SiFl_4$ auf Alkohole oder Natriumalkoholate, wobei meist zugleich Ester der normalen Kieselsäure $Si(OH)_4$, der Metakieselsäure $SiO(OH)_2$ und der Dikieselsäure $Si_2O_7H_6$ gebildet werden, die durch fractionirte Destillation getrennt werden können.

Der normale Methylester $Si(O.CH_3)_4$ siedet bei 120—122°, der Dikieselsäure-methylester $Si_2O_7(CH_3)_6$ bei 202°.

Der normale Aethylester $Si(O.C_2H_5)_4$ siedet bei 165°. Der Dikieselsäure-aethylester $Si_2O_7(C_2H_5)_6$, welcher auch durch Einwirkung des Siliciumoxychlorides Si_2OCl_6 auf Alkohol erhalten wird, siedet gegen 236°; der Metakieselsäure-aethylester $SiO(O.C_2H_5)_2$ gegen 360°.

Durch Wasser oder beim Stehen an feuchter Luft werden die Kieselsäureester allmählig unter Abscheidung von Kieselsäure zerlegt, welche zuweilen zu einem durchsichtigen harten Glase erstarrt.

Amine.

Unter den Kohlenstoffverbindungen finden sich eine Reihe von basisch reagirenden Körpern, die als organische Basen

oder Alkaloïde bezeichnet werden. Sie enthalten alle Stickstoff, und müssen als Derivate des Ammoniaks aufgefasst werden, welches ihren basischen Charakter bedingt. Wir betrachten hier nur die sogenannten **Monamine**, die sich vom Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs durch einwerthige Alkyle ableiten.

Es können im Ammoniakmolecül ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden, wodurch die primären, secundären und tertiären Amine entstehen:

$$N\begin{cases}C_2H_5\\H\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$$

Aethylamin Diaethylamin Triaethylamin.

Sodann existiren Derivate, die den Ammoniumsalzen und dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd $NH_4.OH$ entsprechen:

$$(C_2H_5)_4\overset{v}{N}Cl \qquad (C_2H_5)_4\overset{v}{N}.OH$$

Tetraaethyl-ammoniumchlorid Tetraaethyl-ammoniumhydroxyd.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen dieser Verbindungen sind folgende:

1) Man erhitzt die Jodide oder Bromide der Alkoholradicale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa 100° (A. W. Hofmann, 1849). Es findet hierbei Substitution des Wasserstoffs des Ammoniaks durch die Alkyle statt, und der zugleich gebildete Haloidwasserstoff vereinigt sich mit den Aminen zu Ammoniumsalzen:

$$NH_3 + C_2H_5J = NH_2(C_2H_5).HJ$$
$$NH_3 + 2C_2H_5J = NH(C_2H_5)_2.HJ + HJ$$
$$NH_3 + 3C_2H_5J = N(C_2H_5)_3.HJ + 2HJ.$$

Destillirt man diese Ammoniumsalze mit Kali- oder Natronlauge, so gehen die freien Amine über:

$$NH(C_2H_5)_2.HJ + KOH = NH(C_2H_5)_2 + KJ + H_2O.$$

Es ist bemerkenswerth, dass die primären Alkyljodide zugleich secundäre und tertiäre Amine bilden, während die secundären Alkyljodide (wie Isopropyljodid) nur primäre Amine (neben Alkylenen) geben (Ber. 15, 1288).

Die tertiären Amine verbinden sich ferner, bei derselben Operation, mit den Alkyljodiden zu **Tetraalkylammoniumsalzen**:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = \overset{v}{N}(C_2H_5)_4J,$$

welche durch Destillation mit Kalilauge nicht zersetzt werden, beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd aber Ammoniumhydroxyde bilden:

$$N(C_2H_5)_4J + AgOH = N(C_2H_5)_4.OH + AgJ.$$

Bei der Einwirkung der primären Alkylhaloide auf Ammoniak entsteht stets ein Gemenge der Salze der primären, secundären und tertiären Amine und der Ammoniumbasen. Die letzteren können leicht rein abgeschieden werden, indem man das Gemenge mit Kalilauge destillirt, wobei die Amine übergehen, während die Ammoniumbasen zurückbleiben, da ihre Haloidverbindungen durch Alkalien nicht zerlegt werden.

Um die primären, secundären und tertiären Amine von einander zu trennen, was durch fractionirte Destillation nur schwierig erreicht wird, dient folgendes Verfahren (vergl. Ber. 8, 760). Man behandelt das Gemenge der trockenen Basen mit Oxalsäurediaethylester, wodurch das primäre Amin, z. B. Methylamin, in Dimethyloxamid übergeführt wird, dass in heissem Wasser löslich ist; Dimethylamin bildet den Ester der Dimethyloxaminsäure (vergl. Oxalsäureverbindungen), während Trimethylamin unverändert bleibt:

$$2NH_2(CH_3) + \underset{\text{Oxalsäureaethylester}}{C_2O_2\left\langle{O.C_2H_5 \atop O.C_2H_5}\right.} = \underset{\text{Dimethyloxamid}}{C_2O_2\left\langle{NH.CH_3 \atop NH.CH_3}\right.} + 2C_2H_5OH$$

$$NH(CH_3)_2 + C_2O_2\left\langle{O.C_2H_5 \atop O.C_2H_5}\right. = \underset{\text{Dimethyl-oxaminsäureester}}{C_2O_2\left\langle{O.C_2H_5 \atop N(CH_3)_2}\right.} + C_2H_5.OH$$

Destillirt man nun das Reactionsproduct, so geht das unveränderte Trimethylamin über. Aus dem Rückstand wird durch Wasser Dimethyloxamid ausgezogen, das bei der Destillation mit Kalilauge in Methylamin und oxalsaures Kalium zerfällt:

$$C_2O_2\left\langle{NH.CH_3 \atop NH.CH_3}\right. + 2KOH = C_2O_4K_2 + 2NH_2(CH_3).$$

Aus dem rückständigen, in Wasser unlöslichen, Dimethyl-oxaminsäureester wird durch Destillation mit Kalilauge Dimethylamin erhalten:

$$C_2O_2\left\langle{O.C_2H_5 \atop N(CH_3)_2}\right. + 2KOH = C_2O_4K_2 + NH(CH_3)_2 + C_2H_5.OH.$$

Ein anderes Verfahren zur theilweisen Trennung der Amine beruht auf ihrem verschiedenen Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff. Digerirt man die freien Basen (in Wasser, Alkohol oder Aether gelöst) mit CS_2, so bilden die primären und secundären Amine Salze der Alkyldithiocarbaminsäuren (s. diese), während die tertiären unverändert bleiben und abdestillirt werden können. Kocht man den Rückstand mit $HgCl_2$ oder $FeCl_3$, so wird ein Theil des primären Amins aus der Verbindung als Senföl abgeschieden (Ber. 14, 2754 u. 15, 1290).

Aehnlich wie die Alkyljodide reagiren mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen auf 100^0 die Salpetersäureester:

$$C_2H_5.O.NO_2 + NH_3 = C_2H_5.NH_2 + HNO_3.$$

Diese Reaction ist zur Darstellung von primären Aminen häufig sehr geeignet (Ber. 14, 421).

2) Man destillirt die Ester der Isocyansäure oder Isocyanursäure mit Kalilauge (Würtz, 1848):

$$CO{:}N.CH_3 + 2KOH = NH_2.CH_3 + CO_3K_2.$$

Ganz in derselben Weise bildet die Cyansäure Ammoniak:

$$CO{:}NH + 2KOH = NH_3 + CO_3K_2.$$

Es entstehen bei dieser Reaction nur primäre Amine.

Um Alkoholradicale in die entsprechenden Amine überzuführen, erwärmt man zweckmässig die Jodide mit cyansaurem Silber, mischt das Product mit gepulvertem Aetznatron und destillirt aus dem Oelbade (Ber. 10, 131).

Aehnlich wie die Isocyansäureester durch Alkalien, werden auch die ihnen analog constituirten Isothiocyansäureester (die Senföle, s. diese) durch Schwefelsäure unter Bildung von primären Aminen zerlegt.

3) Man erwärmt die Isocyanide der Alkyle mit verdünnter Salzsäure, wobei Ameisensäure abgespaltet wird (A. W. Hofmann):

$$C_2H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_2O_2.$$

Die Isocyanide gewinnt man durch Erhitzen der Alkyljodide mit Cyansilber (siehe diese).

4) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Nitrile oder Alkylcyanide (Mendius):

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} + 2H_2 = \underset{\text{Methylamin}}{CH_3.NH_2}$$

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + 2H_2 = \underset{\text{Aethylamin.}}{CH_3.CH_2.NH_2}$$

5) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) auf die Nitroaethane (Seite 93):

$$CH_3.NO_2 + 3H_2 = CH_3.NH_2 + 2H_2O.$$

6) Eine ganz neue und sehr geeignete Methode zur Darstellung von primären Aminen beruht auf der Umwandlung von Fettsäuren (A. W. Hofmann, Ber. 14, 762). Die Amide der Fettsäuren (s. diese) werden zunächst durch Brom und Kalilauge in Bromamide übergeführt:

$$C_2H_5.CO.NH_2 + Br_2 + KOH = C_2H_5.CO.NHBr + KBr + H_2O.$$

Letztere bilden beim weitern Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von CO_2 primäre Amine:

$$C_2H_5.CO.NHBr + 3KOH = C_2H_5.NH_2 + CO_3K_2 + KBr + H_2O.$$

Ausser diesen allgemeinen Methoden existiren noch verschiedene andere Bildungsweisen der Amine; so entstehen sie durch Zersetzung complicirterer stickstoffhaltiger Verbindungen, wie z. B. der Amidosäuren.

Aus den Ammoniumbasen können umgekehrt durch trockene Destillation ihrer Haloidsalze die tertiären, secundären und primären Amine gewonnen werden:

$$N(CH_3)_4Cl = N(CH_3)_3 + CH_3Cl$$
$$N(CH_3)_3HCl = NH(CH_3)_2 + CH_3Cl$$
$$NH(CH_3)_2HCl = NH_2(CH_3) + CH_3Cl \text{ etc.}$$

Es dienen diese Reactionen zur technischen Darstellung von Methylchlorid aus Trimethylamin.

Die Amine verhalten sich dem Ammoniak ganz ähnlich. Die niedrigeren sind in Wasser sehr leicht lösliche Gase von ammoniakalischem Geruch, die sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden. Die höhern sind Flüssigkeiten und in Wasser leicht löslich; nur die höchsten sind schwer löslich. Die Entwässerung der Amine geschieht am besten durch Destillation über Baryumoxyd. Die Basicität der Amine ist stärker als die des Ammoniaks und wächst mit der Zahl der eintretenden Alkyle; die tertiären Amine sind stärker basisch als die secundären, letztere stärker als die primären. Sie können daher Ammoniak aus den Ammoniumsalzen verdrängen. Mit den Säuren verbinden sie sich, gleich dem Ammoniak, direct zu Salzen, die sich von den Ammoniaksalzen durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Mit einigen Metallchloriden bilden sie den Ammoniumdoppelsalzen ganz ähnliche Verbindungen, wie

$$[N(CH_3)H_3Cl]_2PtCl_4 \quad N(CH_3)H_3Cl.AuCl_3 \quad [N(CH_3)_3HCl]_2HgCl_2.$$

Auch in den Alaunen, Cuprammoniumsalzen und anderen Verbindungen kann das Ammoniak durch Amine vertreten werden.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure. Die primären Amine werden durch salpetrige Säure (zweckmässiger wirkt man auf ihre Haloidsalze mit Silbernitrit ein) in die entsprechenden Alkohole übergeführt (v. S. 109):

$$C_2H_5.NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O,$$

eine Reaction, die der Zersetzung von Ammoniumnitrit in Wasser und Stickstoff ganz analog ist:

$$NH_3 + NO.OH = H_2O + N_2 + H_2O.$$

Die secundären Amine werden durch salpetrige Säure in Nitrosoamine übergeführt (s. S. 156):

$$(CH_3)_2NH + NO.OH = \underset{\text{Nitrosodimethylamin}}{(CH_3)_2N.NO} + H_2O,$$

während die tertiären Amine unverändert bleiben oder Zersetzungen erleiden.

Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganatlösung erleiden die Amine Zersetzung, indem der Stickstoff eliminirt wird und die Alkyle zu den entsprechenden Aldehyden und Säuren oxydirt werden (Ber. **8**, 1237).

Mit alkalischer Bromlösung geben die primären Amine (ihre HCl-Salze) alkylirte Dibromstickstoffe, wie $C_2H_5.NBr_2$, während die secundären Amine unter Abspaltung von Alkylenbromiden primäre Amine bilden (Ber. **16**, 558):

$$(C_2H_5)_2NH + Br_2 = C_2H_5.NH_2 + C_2H_4Br_2.$$

Die möglichen Isomerien der Amine sind sehr zahlreich und werden nicht nur durch die Isomerie der Alkoholradicale, sondern auch durch die Zahl der ersetzenden Gruppen bedingt, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich:

$$N\begin{cases}C_3H_7\\H\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$$

Propyl- und Isopropyl-amin. — Methyl-aethyl-amin — Trimethylamin.

Sie können dadurch unterschieden werden, dass die primären Amine bei der Einwirkung von Aethyljodid noch zwei Aethylgruppen, die secundären aber deren nur eine aufnehmen; während die tertiären Amine direct Ammoniumbasen bilden. Besonders charakteristisch für die primären Amine ist ihre Fähigkeit Carbylamine und Senföle zu bilden (s. diese), die leicht durch den Geruch erkannt werden können (Ber. **8**, 108 und 461).

Primäre Amine.

Methylamin $CH_3.NH_2$ entsteht durch Erhitzen von Cyansäuremethylester mit Kalilauge (S. 152), durch Einwirkung

von Zinn und Salzsäure auf Chlorpikrin $CCl_3(NO_2)$, von nascirendem Wasserstoff auf Cyanwasserstoff, durch Zersetzung verschiedener natürlicher Alkaloide, wie Thein, Kreatin, Morphin. Am besten gewinnt man es aus Acetbromamid beim Erwärmen mit Kalilauge (S. 152 u. Ber. 14, 764):

$$CH_3.CO.NHBr + 3KOH = CH_3.NH_2 + CO_3K_2 + KBr + H_2O.$$

Es ist ein farbloses, ammoniakähnlich riechendes Gas, das sich unter 0° zu einer Flüssigkeit condensirt. Es unterscheidet sich vom Ammoniak durch seine Brennbarkeit an der Luft. Bei 12° lösen sich 1150 Volume des Gases in 1 Vol. Wasser. Die wässerige Lösung zeigt alle Eigenschaften des wässerigen Ammoniaks, löst jedoch nicht die Oxyde von Kobalt, Nickel und Cadmium. Jod (wie auch Brom) fällt aus der Lösung einen dunkelrothen Niederschlag von $CH_3.NJ_2$:

$$3CH_3.NH_2 + 2J_2 = CH_3.NJ_2 + 2CH_3.NH_2.HJ.$$

Ueber erhitztes Kalium geleitet, zersetzt es sich in Cyankalium und Wasserstoff: $CH_3.NH_2 + K = CNK + 5H$.

Die Salze des Methylamins sind in Wasser leicht löslich. Das HCl-Salz krystallisirt in grossen, zerfliesslichen Blättern, die gegen 100° schmelzen und unzersetzt destilliren. Mit $PtCl_4$ giebt es einen gelben, krystallinischen Niederschlag des Doppelsalzes $[NH_2(CH_3)HCl]_2.PtCl_4$. Das $AuCl_3$-Doppelsalz krystallisirt in Nadeln.

Aethylamin $C_2H_5.NH_2$ ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,696 bei 8°, die bei 18° siedet. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen. Es verdrängt Ammoniak aus den Ammoniumsalzen, verhält sich sonst dem Ammoniak ganz ähnlich, löst aber im Ueberschuss Aluminiumhydrat wieder auf.

Das HCl-Salz $NH_3(C_2H_5)Cl$ krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern, die bei 80° schmelzen. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangerothen Rhomboëdern. Auch mit $PtCl_2$ bildet es, ähnlich dem Ammoniak, eine Verbindung $PtCl_2(C_2H_5.NH_2)_2$. Mit CO_2 vereinigt es sich zu einer weissen Masse, die aus der Lösung von $BaCl_2$ allmählig Baryumcarbonat fällt und wahrscheinlich dem carbaminsauren Ammonium entspricht.

Propylamin $C_3H_7.NH_2$ ist eine bei 49° siedende Flüssigkeit. **Isopropylamin** $C_3H_7.NH_2$, siedet bei 31—32°.

Butylamin $C_4H_9.NH_2$ (normales) siedet bei 76°; **Isobutylamin** $C_4H_9.NH_2$, aus Gährungsbutylalkohol und aus gew. Valeriansäureamid, siedet bei 66°.

Normalamylamin $C_5H_{11}.NH_2$, aus normalem Capronamid $C_5H_{11}.CO.NH_2$, siedet bei 103°.

Isoamylamin $C_5H_{11}.NH_2$, durch Destillation von Leucin mit Kalilauge und aus Isocapronamid erhalten, ist eine bei 95° siedende Flüssigkeit. Mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme. **Nonylamin** $C_9H_{19}.NH_2$ aus Normalcaprinsäureamid, siedet gegen 195° und ist in Wasser schon schwer löslich.

Allylamin $C_3H_5.NH_2$ wird durch Einwirkung von concentr. Schwefelsäure oder von Zink und Salzsäure auf Senföl ($C_3H_5.N:CS$) gewonnen und bildet eine bei 58° siedende Flüssigkeit.

Secundäre Amine.

Dimethylamin $NH(CH_3)_2$, am leichtesten durch Kochen von Nitrosodimethylanilin oder von Dinitrodimethylanilin (Ann. **222**, 119) mit Kalilauge zu erhalten, ist ein in Wasser leicht lösliches Gas, das unter +8° sich zu einer Flüssigkeit verdichtet. Das Platindoppelsalz krystallisirt in grossen Nadeln.

Diaethylamin $NH(C_2H_5)_2$ ist eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 57° siedet. Sein HCl-Salz schmilzt bei 216° und siedet gegen 325°.

Die secundären Amine werden auch als **Imidbasen** bezeichnet.

Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf die freien secundären Amine entstehen **Sulfamide**, wie $SO_2\langle{}^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2}$, während mit den HCl-Salzen der secund. Amine Chloride $SO_2\langle{}^{NR_2}_{Cl}$ gebildet werden, die sich mit Wasser zu Sulfaminsäuren $SO_2\langle{}^{NR_2}_{OH}$ umsetzen (Ann. **222**, 118).

Nitrosoamine. Unter Nitrosoaminen versteht man Nitrosokörper (S. 93), welche die Nitrosogruppe an N gebunden enthalten. Alle basischen secundären Amine (Imine) wie $(CH_3)_2NH$ und $\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\rangle NH$, sind befähigt durch Ersetzung des Wasserstoffs der Imidgruppe solche Nitrosoamine zu bilden. Man gewinnt sie entweder aus den freien Imiden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Lösungen in Wasser, Aether oder Eisessig, oder aus den Salzen mittelst Kaliumnitrit beim Erwärmen in wässeriger oder saurer Lösung (Ber. **9**, 112). Sie bilden meist ölige, gelbe Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich und unzersetzt destillirbar sind. Durch Alkalien und Säuren werden sie meist nicht verändert; mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Nitrosoreaction (s. S. 94). Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung bilden sie die Hydrazine (S. 159).

Dimethylnitrosamin $(CH_3)_2N.NO$ bildet ein gelbes, stechend riechendes Oel. **Diaethylnitrosamin** $(C_2H_5)_2N.NO$, aus HCl-Diaethylamin durch Destillation mit KNO_2 in wässeriger Lösung erhalten, ist ein bei 177° siedendes Oel. Durch conc. Salzsäure wird aus ihm Diaethylamin regenerirt.

Tertiäre Amine.

Trimethylamin $N(CH_3)_3$, isomer mit Propylamin $C_3H_7.NH_2$, ist in der Häringslake enthalten und entsteht bei der Destillation von Betaïn (aus Runkelrüben) mit Kalilauge. Man gewinnt es im Grossen aus der Häringslake und durch Destillation von Melassenschlempe. Eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 9,3° siedet. Der Geruch der Häringslake ist dem Trimethylamin eigen. Das HCl-Salz ist leicht zerfliesslich.

Triaethylamin $N(C_2H_5)_3$ siedet bei 89° und ist in Wasser wenig löslich. Es entsteht auch beim Erhitzen von Isocyansäure-aethylester mit Natriumalkoholat: $CO:N.C_2H_5 + 2C_2H_5.ONa = N(C_2H_5)_3 + CO_3Na_2$.

Ammoniumbasen.

Die tertiären Amine vereinigen sich mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden, welche durch Aetzalkalien selbst beim Kochen kaum verändert werden (S. 151). Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd aber entstehen aus ihnen die Ammoniumhydroxyde:

$$N(C_2H_5)_4J + AgOH = N(C_2H_5)_4.OH + AgJ.$$

Diese Ammoniumhydroxyde sind dem Kalium- oder Natriumhydroxyd ganz ähnlich. Sie besitzen eine stark alkalische Reaction, verseifen Fette und sind an der Luft zerfliesslich. Durch Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum können sie krystallisirt erhalten werden. Mit den Säuren bilden sie Ammoniumsalze, die meist gut krystallisiren.

Bei starkem Erhitzen zerfallen sie in tertiäre Amine und Alkohole oder deren Zersetzungsproducte (C_nH_{2n} und H_2O):

$$N(C_2H_5)_4.OH = N(C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O.$$

Enthält die Ammoniumbase verschiedene Alkyle, so wird das höhere Alkyl abgespalten (Ber. 14, 494).

Fügt man zu der wässerigen Lösung der Jodide Jod, so werden Verbindungen mit 3 und mit 5 Atomen Jod gefällt:

$(C_2H_5)_4NJ.J_2$ $(C_2H_5)_4NJ.2J_2$.

Die Trijodide sind meist dunkelviolette Körper, während die Pentajodide dem Jod sehr ähnlich sehen.

Tetraaethyl-ammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ wird durch Mengen von Triaethylamin mit Aethyljodid erhalten; die Mischung erwärmt sich und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Es krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in grossen Prismen, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann in $N(C_2H_5)_3$ und C_2H_5J. Mit feuchtem Silberoxyd bildet es

Tetraaethyl-ammoniumhydroxyd $N(C_2H_5)_4.OH$, das in feinen, leicht zerfliesslichen Nadeln krystallisirt. An der Luft zieht es begierig Kohlensäure an. Sein Platindoppelsalz $[N(C_2H_5)_4Cl]_2,PtCl_4$ krystallisirt in Octaëdern.

Durch Einwirkung von CNH-Säure auf das Hydroxyd oder von Cyanbarium auf das Jodid entsteht **Tetraaethyl-ammoniumcyanid** $(C_2H_5)_4N.CN$, als eine weisse krystallinische Masse. Durch Kochen mit Alkalien wird es in NH_3, Ameisensäure und das Ammoniumhydroxyd zerlegt.

Dimethyl-diaethyl-ammoniumchlorid $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NCl$ ist aus Dimethylamin und Aethyljodid, wie auch aus Diaethylamin und Methyljodid erhalten worden:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.C_2H_5J \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}N.CH_3J.$$

Beide Körper sind identisch (Ann. **180**, 173). Es wird hierdurch erwiesen, dass die Ammoniumverbindungen nicht, wie früher angenommen wurde, Molecularverbindungen sind (die vorstehenden Formeln sollen nur die verschiedenen Bildungsweisen bezeichnen), sondern wahre atomistische Verbindungen darstellen; ferner ergiebt sich daraus die Gleichwerthigkeit der fünf Stickstoffaffinitäten.

Hydrazine.

Wie die Amine Derivate des Ammoniaks sind, so deriviren die Hydrazine von dem Körper $H_2N\!-\!NH_2$, Diamid oder Hydrazin genannt, welcher in freiem Zustande bis jetzt noch nicht erhalten worden ist, aber Analoga in dem

flüss. Phosphorwasserstoff $H_2P_PH_2$ und im Dimethylarsin $(CH_3)_2As_As(CH_3)_2$ besitzt. Bis jetzt sind nur Derivate des Hydrazins mit 1 und 2 Alkylen bekannt (vergl. Phenylhydrazin), wie

$(CH_3)HN_NH_2$ Methylhydrazin und $(CH_3)_2N_NH_2$ Dimethylhydrazin.

Die letzteren entstehen aus den Nitrosoaminen durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf die wässerigen oder alkoholischen Lösungen:

$$(CH_3)_2N.NO + 2H_2 = (CH_3)_2N.NH_2.$$

Nitrosoamine, welche auch Säureradicale enthalten, wie $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_2H_3O}\!>\!N.NO$ geben keine entsprechenden Hydrazine, sondern regeneriren die Amide.

Ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach sind die Hydrazine den Aminen sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich von ihnen durch ihre Fähigkeit alkalische Kupferlösung zu reduciren. Sie sind starke Basen, die mit 1 und 2 Aeq. der Säuren Salze bilden.

Dimethylhydrazin $(CH_3)_2N.NH_2$ und **Diaethylhydrazin** $(C_2H_5)_2N.NH_2$ sind leicht flüchtige Flüssigkeiten, von ammoniakalischem Geruch und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; letzteres siedet bei 96—99°.

Das Diaethylhydrazin verbindet sich mit Aethyljodid zu dem Körper $(C_2H_5)_2N.NH_2.C_2H_5J$, welcher als das Ammoniumjodid $(C_2H_5)_3\overset{V}{N}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown J}$ aufzufassen ist, da es durch Alkalien nicht zerlegt wird und mit feuchtem Silberoxyd ein stark alkalisches Ammoniumhydroxyd bildet. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure zerfällt dieses Jodid nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown J} + 2H = (C_2H_5)_3N + NH_3 + HJ.$$

Auch diese Reaction spricht dafür, dass die Ammoniumkörper atomistische Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs darstellen (Ann. **199**, 318). Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Diaethylhydrazin entsteht das Tetrazon $(C_2H_5)_2N.N{:}N.N(C_2H_5)_2$, eine lauchartig riechende, stark basische Flüssigkeit.

Das **Aethylhydrazin** $(C_2H_5)HN.NH_2$ ist aus Diaethylharnstoff mittelst der Nitroso- und Hydrazinverbindung erhalten worden:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5.NH\diagdown}{C_2H_5.NH\diagup}CO \text{ giebt } \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5.NH\diagdown}{C_2H_5.N_NO\diagup}CO \text{ und } \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5.NH\diagdown}{C_2H_5.N_NH_2\diagup}CO.$$

Letztere zerfällt, ähnlich allen Harnstoffverbindungen, beim

Erhitzen mit Alkalien oder Säuren in $C_2H_5.NH_2$, CO_2 und Aethylhydrazin. Das Aethylhydrazin ist dem Diaethylhydrazin sehr ähnlich und siedet bei 100°. Es reducirt die Fehling'sche Kupferlösung schon in der Kälte.

Durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf Aethylhydrazin, und Behandeln des Produktes mit Monokaliumcarbonat entsteht das Kaliumsalz der Aethylhydrazinsulfosäure $C_2H_5.NH\text{—}NH.SO_3K$, aus welchem durch Einwirkung von Quecksilberoxyd das Kaliumsalz der Diazoaethansulfonsäure $C_2H_5.N{=}N.SO_3K$ gebildet wird. Dieser Körper ist in der Fettreihe der einzige näher bekannte Repräsentant einer in der Benzolreihe in zahlreichen Gliedern vorkommenden, sehr wichtigen Klasse von Verbindungen, welche Diazokörper genannt werden und die durch die einerseits an Kohlenstoffradicale gebundene Diazogruppe $\text{—}N{=}N\text{—}$ charakterisirt sind.

Phosphine oder Phosphorbasen.

Der Phosphorwasserstoff PH_3 hat nur schwach basische Eigenschaften und vereinigt sich nur mit HJ zu einer wenig beständigen Phosphonium-Verbindung PH_4J. Durch Eintritt von Alkylen aber erlangt er den stark basischen Charakter des Ammoniaks und bildet den Aminen ganz entsprechende Verbindungen — die Phosphorbasen oder Phosphine.

Lässt man Alkyljodide auf Phosphorwasserstoff einwirken, so entstehen ausschliesslich tertiäre Phosphine und Phosphoniumjodide (Thenard):

$$PH_3 + 3C_2H_5J = P(C_2H_5)_3.HJ + 2HJ \text{ und}$$
$$P(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = P(C_2H_5)_4J.$$

Die primären und secundären Phosphine sind erst in letzter Zeit von A. W. Hofmann dargestellt worden, durch Einwirkung der Alkyljodide auf Jodphosphonium bei Gegenwart gewisser Metalloxyde, namentlich Zinkoxyd, indem das Gemenge auf etwa 150° erhitzt wird. Es bildet sich hierbei ein Gemenge der primären und secundären Phosphine (ihrer HJ-Salze):

$$2PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = 2P(C_2H_5)H_2.2HJ + ZnJ_2 + H_2O \text{ und}$$
$$PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = P(C_2H_5)_2H.HJ + ZnJ_2 + H_2O.$$

Behandelt man das krystallinische Reactionsproduct mit Wasser, so wird das Monophosphin frei:

$$P(C_2H_5)H_3J + H_2O = P(C_2H_5)H_2 + HJ + H_2O,$$

ähnlich wie PH_4J durch Wasser in PH_3 und HJ zersetzt wird,

— während das HJ-Salz des Diaethylphosphins nicht verändert wird. Kocht man letzteres aber mit Natronlauge, so wird Diaethylphosphin ausgeschieden.

Die tertiären Phosphine sind zuerst von Thénard (1846) durch Einwirkung der Alkyljodide auf Phosphorcalcium erhalten worden. Sie entstehen ferner bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf Phosphorchlorür:

$$2PCl_3 + 3(CH_3)_2Zn = 2P(CH_3)_3 + 3ZnCl_2,$$

wie auch beim Erhitzen der Alkyljodide mit amorphem Phosphor auf 100°. Am leichtesten erhält man sie durch Erhitzen von Jodphosphonium mit Alkyljodiden auf 150—180°, wobei zugleich Phosphoniumjodide gebildet werden:

$$PH_4J + 3CH_3J = P(CH_3)_3.HJ + 3HJ \text{ und}$$
$$P(CH_3)_3HJ + CH_3J = P(CH_3)_4J + HJ.$$

Erwärmt man das Reactionsproduct mit Kalilauge, so wird das tertiäre Phosphin ausgeschieden, während das Jodid der Phosphoniumbase nicht zersetzt wird (ähnlich wie bei den Aminen).

Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende, flüchtige Flüssigkeiten, von äusserst starkem betäubendem Geruch. In Wasser sind sie nahezu unlöslich. An der Luft oxydiren sie sich sehr energisch, meist unter Selbstentzündung; ihre Darstellung muss daher bei Luftausschluss geschehen. Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff verbinden sie sich sehr leicht. Mit den Säuren bilden sie Salze. Die primären Phosphine sind nur sehr schwach basisch; es werden daher ihre Salze durch Wasser zersetzt (s. oben).

Primäre Phosphine.

Methylphosphin $P(CH_3)H_2$ ist ein Gas, das sich bei —20° zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet; es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sein HCl-Salz $P(CH_3)H_2.HCl$ wird durch concentrirte Salzsäure nicht zersetzt: mit $PtCl_4$ giebt es ein Doppelsalz. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure bildet das Methylphosphin Methylphosphosäure $CH_3.PO(OH)_2$ (S. 148).

Aethylphosphin $P(C_2H_5)H_2$ ist eine bei +25° siedende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt. Es oxydirt sich sehr energisch an der Luft und entzündet sich mit Chlor und Brom. Das Platindoppelsalz bildet rothe Nadeln.

Isopropylphosphin $P(C_3H_7)H_2$ siedet bei 41°: **Isobutylphosphin** $P(C_4H_9)H_2$ bei 62°.

Secundäre Phosphine.

Dimethylphosphin $P(CH_3)_2H$ ist eine bei 25° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu Dimethyl-phosphinsäure $(CH_3)_2PO.OH$ oxydirt (S. 149).

Diaethylphosphin $P(C_2H_5)_2H$ siedet bei 85° und ist selbstentzündlich. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es Diaethylphosphinsäure $(C_2H_5)_2PO.OH$.

Diisopropylphosphin $P(C_3H_7)_2H$ siedet bei 118°. **Diisoamylphosphin** $P(C_5H_{11})_2H$ siedet bei 210—215°, raucht an der Luft, ist aber nicht selbstentzündlich.

Die Salze der secundären Phosphine werden durch Wasser nicht zersetzt; am leichtesten sind die HJ-Salze und die Doppelsalze mit Platinchlorid darstellbar.

Tertiäre Phosphine.

Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$ wird auch durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Phosphoniumjodid erhalten. Es bildet eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt; siedet bei 40°. An der Luft raucht es stark, unter Absorption von Sauerstoff, und entzündet sich. Bei langsamer Oxydation entsteht das Oxyd $P(CH_3)_3O$, welches an der Luft zerfliessliche Krystalle bildet. Schwefel löst sich in Trimethylphoshin unter Bildung des krystallinischen Sulfides $P(CH_3)_3S$. Ebenso verbindet sich Trimethylphosphin mit den Halogenen und Halogenwasserstoffen, wie auch mit CS_2. Mit den Säuren vereinigt es sich zu Salzen, die in Wasser leicht löslich sind.

Triaethylphosphin $P(C_2H_5)_3$ ist dem Trimethylphosphin ganz ähnlich; es hat das sp. Gew. 0,812 bei 15° und siedet bei 127°. Es reagirt neutral. In den Säuren löst es sich langsam zu Salzen. Das Platindoppelsalz $[P(C_2H_5)_3HCl]_2PtCl_4$ ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in rothen Nadeln. Mit den Halogenen bildet es krystallinische Verbindungen $P(C_2H_5)_3X_2$.

Triaethylphosphinoxyd $P(C_2H_5)_3O$ entsteht aus dem Phosphin bei langsamer Oxydation an der Luft, wie auch durch Einwirkung von Quecksilberoxyd:

$$P(C_2H_5)_3 + HgO = P(C_2H_5)_3O + Hg.$$

Es bildet zerfliessliche Nadeln, schmilzt bei 53° und destillirt bei 243° unzersetzt. Mit den Haloidsäuren bildet es Dihaloide, wie $P(C_2H_5)_3Cl_2$, aus denen beim Erwärmen mit Natrium Triaethylphosphin regenerirt wird.

Schwefel löst sich in $P(C_2H_5)_3$ zu **Triaethylphosphinsulfid** $P(C_2H_5)_3S$, das aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 94° schmelzen und gegen 100° destilliren. Durch Quecksilber oder Bleioxyd wird es in das Oxyd übergeführt.

Mit CS_2 verbindet sich das Triaethylphosphin zu der in rothen Blättchen krystallisirenden Verbindung $P(C_2H_5)_3.CS_2$; sie ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 95° und sublimirt unzersetzt.

Fast allen diesen Reactionen nach verhält sich das Triaethylphosphin wie ein stark positives zweiwerthiges Metall, etwa wie Calcium. Durch Addition von 3 Alkylgruppen erlangt das fünfwerthige metalloide Phosphoratom den Charakter eines zweiwerthigen Erdalkalimetalles. Durch weitere Anlagerung eines Alkyls gewinnt der Phosphor in der Phosphoniumgruppe $P(CH_3)_4$ die Eigenschaften eines einwerthigen Alkalimetalles. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich beim Schwefel (S. 136), beim Tellur, Arsen und bei fast allen weniger positiven Metallen.

Phosphoniumbasen.

Die tertiären Phosphine verbinden sich mit den Alkyljodiden zu Phosphoniumjodiden, die durch Alkalien nicht zersetzt werden:

$$P(CH_3)_3 + CH_3J = P(CH_3)_4J.$$

Behandelt man aber die Jodide mit feuchtem Silberoxyd, so entstehen die Phosphoniumbasen:

$$P(CH_3)_4J + AgOH = P(CH_3)_4.OH + AgJ.$$

Dieselben sind den Ammoniumbasen ganz ähnlich, reagiren stark alkalisch, absorbiren Kohlensäure und sättigen die Säuren unter Bildung von Salzen. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich in Phosphinoxyd und Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe:

$$P(CH_3)_4.OH = P(CH_3)_3O + CH_4.$$

Tetraaethyl-phosphoniumjodid $P(C_2H_5)_4J$ bildet in Wasser leicht lösliche, weisse Krystalle. Beim Erhitzen zerfällt es in $P(C_2H_5)_3$ und C_2H_5J.

Tetraaethyl-phosphoniumhydroxyd $P(C_2H_5)_4.OH$ ist ein an der Luft zerfliesslicher, krystallinischer Körper. Bildet mit den Säuren gut krystallisirende Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangerothen Octaëdern.

Arsenbasen.

Dem schon metallischen Charakter des Arsens entsprechend, bilden seine Verbindungen mit den Alkylen einen Uebergang von den Stickstoff- und Phosphorbasen zu den sog. metallorganischen Verbindungen, d. h. den Verbindungen

der Alkyle mit den Metallen (S. 173). Die Aehnlichkeit mit den Aminen und Phosphinen äussert sich in der Existenz der *tertiären Arsine* $As(CH_3)_3$, welche indessen keine basischen Eigenschaften besitzen und sich nicht mit Säuren verbinden. Dagegen zeigen sie in erhöhtem Grade die Eigenschaft der tertiären Phosphine, indem sie mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen sich zu Verbindungen $As(CH_3)_3X_2$ vereinigen. Mit den Alkyljodiden verbinden sich die tertiären Arsine zu *Arsoniumjodiden*:

$$As(CH_3)_3 + CH_3J = As(CH_3)_4J,$$

welche bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd *Arsoniumhydroxyde* bilden:

$$As(CH_3)_4J + AgOH = As(CH_3)_4.OH + AgJ.$$

Diese Arsoniumhydroxyde sind, gleich den Ammonium- und Phosphoniumbasen, stark alkalisch reagirende Körper, welche mit Säuren Salze bilden.

Die den *primären* und *secundären* Aminen und Phosphinen entsprechenden Verbindungen des Arsens, wie $As(CH_3)H_2$ und $As(CH_3)_2H$, sind, ähnlich wie bei den Metallen, nicht bekannt und wahrscheinlich nicht existenzfähig. Es erlangt aber das Arsen, ähnlich wie die Metalle, durch Anlagerung von Alkylen einen mehr positiven Charakter: die Verbindungen $As(CH_3)_2Cl$ und $As(CH_3)Cl_2$ verhalten sich ähnlich den Chloriden der positiveren Metalle:

Die Verbindungen der Form AsX_3 vermögen durch Addition zweier Halogenatome in Verbindungen der Form AsX_5 überzugehen:

$$\begin{array}{lll} As(CH_3)_3 & \text{giebt} & As(CH_3)_3Cl_2 \\ As(CH_3)_2Cl & \text{„} & As(CH_3)_2Cl_3 \\ As(CH_3)Cl_2 & \text{„} & As(CH_3)Cl_4, \end{array}$$

welche beim Erhitzen sich in Verbindungen der Form AsX_3 und in Alkylhaloide spalten:

$$\begin{array}{l} As(CH_3)_4Cl = As(CH_3)_3 + CH_3Cl \\ As(CH_3)_3Cl_2 = As(CH_3)_2Cl + CH_3Cl \\ As(CH_3)_2Cl_3 = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl \text{ und} \\ As(CH_3)Cl_4 = AsCl_3 + CH_3Cl. \end{array}$$

Je grösser die Anzahl der Halogenatome, um so leichter ist die Spaltung; $As(CH_3)Cl_4$ zerfällt schon bei 0^0, während $AsCl_5$ bis jetzt nicht erhalten werden konnte.

Tertiäre Arsine und Arsoniumverbindungen.

Die tertiären Arsine entstehen bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf Arsentrichlorid:

$$2AsCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2As(CH_3)_3 + 3ZnCl_2;$$

ferner beim Erwärmen der Alkyljodide mit Arsennatrium:

$$AsNa_3 + 3C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3NaJ.$$

Das hierbei zugleich gebildete Kakodyl wird durch fractionirte Destillation abgeschieden.

Arsentrimethyl $As(CH_3)_3$ ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von sehr unangenehmem Geruch, die unter 100^0 siedet. Es raucht an der Luft und verbindet sich mit Sauerstoff zu dem Oxyd $As(CH_3)_3O$, das grosse, zerfliessliche Krystalle bildet. Mit den Halogenen und mit Schwefel verbindet es sich zu in Wasser löslichen Körpern, wie $As(CH_3)_3Br_2$, $As(CH_3)_3S$. Mit Methyljodid bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur **Tetramethylarsoniumjodid** $As(CH_3)_4J$, das aus Wasser in farblosen glänzenden Tafeln krystallisirt. Beim Erhitzen zersetzt sich letzteres in $As(CH_3)_3$ und CH_3J. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd bildet es **Tetramethyl-arsoniumhydroxyd** $As(CH_3)_4.OH$ — einen zerfliesslichen krystallinischen Körper, der stark alkalisch reagirt, Ammoniak aus Ammoniumsalzen verdrängt, und mit Säuren krystallinische Salze bildet.

Triaethylarsin $As(C_2H_5)_3$ ist eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die bei 140^0 unter theilweiser Zersetzung siedet. Es raucht an der Luft, entzündet sich aber nur beim Erhitzen. Jod fällt aus der aetherischen Lösung das Jodid $As(C_2H_5)_3J_2$ als gelben amorphen Körper. Das Oxyd $As(C_2H_5)_3O$ ist ein schweres Oel von unangenehmem Geruch; mit Salpetersäure scheint es ein Salz zu bilden. Das Sulfid $As(C_2H_5)_3S$ ist ein krystallinischer, in Wasser löslicher Körper.

Mit Aethyljodid verbindet sich das Triaethylarsin zu **Tetraaethyl-arsoniumjodid** $As(C_2H_5)_4J$, einen in Nadeln krystallisirenden Körper, der mit Silberoxyd das **Hydroxyd** $As(C_2H_5)_4.OH$ bildet. Letzteres ist ein krystallinischer, zerfliesslicher Körper, der stark basisch reagirt und mit Säuren Salze bildet. Das Platindoppelsalz bildet schwer lösliche, orangerothe Krystalle.

Dimethylarsenverbindungen.

Die einwerthige Gruppe $As(CH_3)_2$ besitzt einen stark basischen Charakter (s. S. 164) und vermag eine Reihe von Verbindungen zu bilden, welche ihres äusserst widerlichen

Geruches wegen Kakodylverbindungen (von κακός und ὄζειν) genannt worden sind:

$As(CH_3)_2Cl$	Kakodylchlorid	$As(CH_3)_2$ | $As(CH_3)_2$	Freies Kakodyl
$\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\rangle O$	Kakodyloxyd	$As(CH_3)_2.CN$	Kakodylcyanid
$\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\rangle S$	Kakodylsulfid	$\overset{V}{As}(CH_3)_2O.OH$	Kakodylsäure.

Kakodylchlorid $As(CH_3)_2Cl$ entsteht beim Erhitzen von Trimethylarsendichlorid $As(CH_3)_3Cl_2$ (siehe oben) und bei der Einwirkung von HCl auf Kakodyloxyd. Leichter erhält man es aus der Verbindung von Kakodyloxyd mit $HgCl_2$ durch Erhitzen mit Salzsäure. Es ist eine farblose, gegen 100° siedende Flüssigkeit, von betäubendem Geruch. Es verhält sich wie ein Chlorid der Alkalimetalle und bildet mit $PtCl_4$ ein unlösliches Doppelsalz. Mit Chlor verbindet es sich zu dem Trichloride $As(CH_3)_2Cl_3$, das schon bei 50° in $As(CH_3)Cl_2$ und CH_3Cl zerfällt.

Das Bromid und das Jodid $As(CH_3)_2J$ gleichen dem Chloride und werden auf ähnliche Weise erhalten.

Kakodyl $As_2(CH_3)_4 = \begin{matrix}As(CH_3)_2\\|\\As(CH_3)_2\end{matrix}$, Di-arsendimethyl, entsteht beim Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zinkspähnen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd. Es ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 170° siedet und bei —6° krystallinisch erstarrt. Es besitzt einen äusserst starken Geruch, der Erbrechen hervorruft, entzündet sich sehr leicht an der Luft und verbrennt zu As_2O_3, Kohlendioxyd und Wasser. Mit Chlor bildet das Kakodyl Kakodylchlorid; mit Schwefel Kakodylsulfid. Salpetersäure verwandelt es in das Nitrat des Kakodyloxydes $As(CH_3)_2.O.NO_2$.

Kakodyloxyd $\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\rangle O$, auch Alkarsin genannt, wird am leichtesten durch Destillation von Arsentrioxyd mit essigsaurem Kalium gewonnen:

$$4CH_3.CO_2K + As_2O_3 = \begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\rangle O + 2CO_3K_2 + 2CO_2.$$

Das so erhaltene Destillat von Kakodyloxyd entflammt an der Luft, da es etwas freies Kakodyl enthält; das reine Kakodyloxyd ist nicht selbstentzündlich.

Das Kakodyloxyd ist eine betäubend riechende Flüssigkeit, die bei 150° siedet und bei —25° zu Metallschuppen erstarrt; sp. Gew. 1,462 bei 15°. In Wasser ist es unlöslich, sehr leicht löslich aber in Alkohol und Aether.

Mit den Säuren verbindet es sich zu Salzen, die indessen schwer rein zu erhalten sind. Dem Sulfat scheint die Formel $SO_2\begin{matrix}\nearrow O.As(CH_3)_2\\ \searrow O.As(CH_3)_2\end{matrix}$ zuzukommen.

Bei langsamer Oxydation geht das Kakodyloxyd in **kakodylsaures Kakodyloxyd** über, das bei der Destillation mit Wasser in Kakodyloxyd und Kakodylsäure zerfällt:

$$2\begin{matrix}As(CH_3)_2\\ As(CH_3)_2O\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O = [As(CH_3)_2]_2O + 2As(CH_3)_2O.OH.$$

Kakodylsulfid $\begin{matrix}As(CH_3)_2\\ As(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!S$ wird durch Destillation von Kakodylchlorid mit Baryumsulfid erhalten, als eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Durch Salzsäure wird es in Kakodylchlorid und H_2S zerlegt. Schwefel löst sich in Kakodylsulfid, wie auch in Kakodyl, zu dem Disulfide $[As(CH_3)_2]_2S_2$, das in rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei 50° schmelzen.

Kakodylcyanid $As(CH_3)_2.CN$ durch Erhitzen von Kakodylchlorid mit Cyanquecksilber, oder durch Einwirkung von CNH auf Kakodyloxyd erhalten, krystallisirt in glänzenden Prismen, die bei 37° schmelzen und bei 140° sieden.

Kakodylsäure $(CH_3)_2AsO.OH$ (v. S. 149) wird durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kakodyloxyd erhalten:

$$\begin{matrix}As(CH_3)_2\\ As(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!O + 2HgO + H_2O = 2As(CH_3)_2O.OH + 2Hg.$$

Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in grossen Prismen, die bei 200° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Sie ist geruchlos und scheint nicht giftig zu sein. Die Lösung reagirt sauer und bildet mit Metalloxyden krystallisirbare Salze, wie $(CH_3)_2AsO.OAg$.

Durch HJ-Säure wird die Kakodylsäure zu Kakodyljodid reducirt:

$$As(CH_3)_2O.OH + 3HJ = As(CH_3)_2J + 2H_2O + J_2.$$

Durch Schwefelwasserstoff entsteht Kakodylsulfid.

Die Salze der der Kakodylsäure entsprechenden Thiokakodylsäure $(CH_3)_2AsS.SH$ entstehen durch Einwirkung von Salzen der Schwermetalle auf Kakodyldisulfid.

Den Methylverbindungen entsprechen ganz ähnlich constituirte Aethylverbindungen, welche indessen wenig untersucht sind.

Aethylkakodyl $\begin{matrix}As(C_2H_5)_2\\ |\\ As(C_2H_5)_2\end{matrix}$, Diaethylarsen, bildet sich, zugleich mit Triaethylarsen, beim Erhitzen von Natriumarsen mit Aethyljodid. Ein bei 185—195° siedendes Oel, das sich an der Luft entzündet.

Durch langsame Oxydation der alkoholischen Lösung an der Luft entsteht die Diaethylarsinsäure $(C_2H_5)_2AsO.OH$ (v. S. 149), welche in zerfliesslichen Blättchen krystallisirt.

Monomethyl-arsenverbindungen.

Methylarsendichlorid $As(CH_3)Cl_2$ entsteht durch Zersetzung von $As(CH_3)_2Cl_3$ (S. 164) beim Erhitzen, ferner beim Destilliren von Kakodylsäure mit Salzsäure:

$$As(CH_3)_2O.OH + 3HCl = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl + 2H_2O.$$

Es ist eine in Wasser lösliche, schwere Flüssigkeit, die bei 133° siedet. Mit Chlor verbindet es sich bei —10° zu $As(CH_3)Cl_4$, das bei 0° in $AsCl_3$ und CH_3Cl zerfällt. Schwefelwasserstoff fällt aus der alkoholischen Lösung das Sulfid $As(CH_3)S$, welches in farblosen Blättchen krystallisirt und bei 110° schmilzt.

Durch Einwirkung von Natriumcarbonat auf die wässerige Lösung von Methylarsendichlorid entsteht Methylarsenoxyd $As(CH_3)O$. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, die bei 95° schmelzen und mit Wasserdampf destillirt werden können. Es verhält sich wie ein basisches Oxyd und wird durch Einwirkung der Haloidsäuren und durch Schwefelwasserstoff in Halogenverbindungen $AsCH_3X_2$ resp. in das Sulfid $AsCH_3S$ übergeführt.

Lässt man Silberoxyd auf die wässerige Lösung von Arsenmethyloxyd einwirken, so entsteht das Silbersalz der Methylarsonsäure $(CH_3)AsO(OH)_2$, welche der Methylphosphosäure (S. 148) entspricht. Die freie Säure krystallisirt in grossen Tafeln, reagirt sauer, treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus, und bildet mit den Basen krystallinische Salze, wie $(CH_3)AsO(OAg)_2$. Durch PCl_5 wird sie in $As(CH_3)Cl_2$ übergeführt. Das Natriumsalz der Aethylarsonsäure $C_2H_5.AsO(ONa)_2$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Natriumarsenit AsO_3Na_3 (s. S. 145).

Antimonverbindungen.

Die Verbindungen des Antimons mit den Alkylen sind denen des Arsens ganz ähnlich; es existiren jedoch keine Derivate mit 1 und 2 Alkylen.

Antimontrimethyl $Sb(CH_3)_3$, Trimethylstibin, entsteht beim Erhitzen von Methyljodid mit einer Legirung von Antimon und Kalium. Es ist eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet; siedet bei 80°. In Alkohol ist es schwer, in Aether aber leicht löslich. Mit den Halogenen und mit Sauerstoff vereinigt es sich zu ähnlichen Verbindungen wie Triaethylstibin. Lässt man auf das Dijodid

$Sb(CH_3)_3J_2$ Zinkmethyl einwirken, so entsteht Antimonpentamethyl $Sb(CH_3)_5$, eine gegen 100° siedende Flüssigkeit, die nicht selbstentzündlich ist.

Mit Methyljodid verbindet sich das Trimethylstibin zu Tetramethylstiboniumjodid $Sb(CH_3)_4J$, das aus Wasser in schönen Tafeln krystallisirt. Beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd bildet es das Hydroxyd $Sb(CH_3)_4.OH$, — eine zerfliessliche krystallinische Masse, die stark alkalisch reagirt. Mit Säuren bildet das Hydroxyd schön krystallisirende Salze.

Antimontriaethyl $Sb(C_2H_5)_3$, Triaethylstibin, ist der Trimethylverbindung ganz ähnlich. In seinen Reactionen zeigt es ganz den Charakter eines zweiwerthigen Metalls, etwa des Calciums oder Zinks (v. S. 163 u. 172); es vereinigt sich sehr energisch mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen, und zersetzt conc. Haloidsäuren unter Verdrängung von Wasserstoff:

$$Sb(C_2H_5)_3 + 2HCl = Sb(C_2H_5)_3Cl_2 + H_2.$$

Das Dichlorid $Sb(C_2H_5)_3Cl_2$ ist eine dicke Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruch. Das Bromid erstarrt bei —10°; das Jodid krystallisirt in Nadeln, die bei 70° schmelzen. Durch langsame Oxydation von Triaethylstibin an der Luft entsteht Triaethylstibinoxyd $Sb(C_2H_5)_3O$, ein fester amorpher, in Wasser löslicher Körper, der sich wie ein zweisäuriges Oxyd verhält und basische und neutrale Salze bildet, die gut krystallisiren: z. B.:

$$Sb(C_2H_5)_3\begin{matrix}\diagup O_NO_2\\ \diagdown O_NO_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad Sb(C_2H_5)_3\begin{matrix}\diagup O.NO_2\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Neutrales Nitrat — Basisches Nitrat.

Das Triaethylstibinsulfid $Sb(C_2H_5)_3S$ entsteht durch Vereinigung von Triaethylstibin mit Schwefel, und bildet glänzende Krystalle, die gegen 100° schmelzen. Es verhält sich etwa wie Calciumsulfid, ist in Wasser leicht löslich, fällt aus den Salzen der Schwermetalle Schwefelmetalle (wobei Salze des Oxyds entstehen) und wird durch Säuren zersetzt, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Salzen des Triaethylstibinoxydes.

Mit Aethyljodid verbindet sich Triaethylstibin zu Tetraaethylstiboniumjodid $Sb(C_2H_5)_4J$, das aus Wasser in grossen Prismen krystallisirt. Mit Silberoxyd bildet das Jodid Tetraaethylstiboniumhydroxyd $Sb(C_2H_5)_4.OH$, eine dicke Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet.

Borverbindungen.

Bortriaethyl $B(C_2H_5)_3$ entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf BCl_3 und auf Borsäure-aethylester (S. 148):

$$2B(O.C_2H_5)_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2B(C_2H_5)_3 + 3(C_2H_5.O)_2Zn.$$

Eine farblose bewegliche Flüssigkeit, von scharfem Geruch, die bei 95° siedet; sp. Gew. 0,696 bei 23°. Entzündet sich an der Luft und brennt mit grüner Flamme. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird es in Bordiaethylchlorid und Aethan zerlegt:

$$B(C_2H_5)_3 + HCl = B(C_2H_5)_2Cl + C_2H_6.$$

Bei langsamer Oxydation an der Luft geht Bortriaethyl in den **Diaethylester** der **Aethylborsäure** $(C_2H_5)B\begin{smallmatrix}\nearrow O.C_2H_5\\ \searrow O.C_2H_5\end{smallmatrix}$ über, eine bei 125° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Alkohol und **Aethylborsäure** zersetzt wird. Die Aethylborsäure $(C_2H_5)B(OH)_2$ ist ein krystallinischer, flüchtiger Körper, der schwach sauer reagirt und in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.

Bortrimethyl $B(CH_3)_3$ ist ein farbloses Gas, das sich in der Kälte verdichtet.

Siliciumverbindungen.

Das Silicium ist das nächste Analogon des Kohlenstoffs; seine Verbindungen mit Alkoholradicalen sind daher den Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich.

Siliciumtetramethyl $Si(CH_3)_4$ entsteht beim Erhitzen von SCl_4 mit Zinkmethyl:

$$SiCl_4 + 2Zn(CH_3)_2 = Si(CH_3)_4 + 2ZnCl_2.$$

Eine bewegliche leichte Flüssigkeit, die bei 30° siedet. Durch Wasser wird es nicht verändert und verhält sich ähnlich wie ein Kohlenwasserstoff (Tetramethylkohlenstoff $C(CH_3)_4$ siedet bei +10°).

Siliciumtretraaethyl $Si(C_2H_5)_4$ ist der Methylverbindung ganz ähnlich und siedet bei 153°. Bei der Einwirkung von Chlor entsteht die Chlorverbindung $Si\begin{cases}(C_2H_5)_3\\ C_2H_4Cl\end{cases}$, welche bei 185° siedet und sich ganz wie das Chlorid eines Kohlenwasserstoffs verhält. Bei der Einwirkung von essigsaurem Kalium bildet das Chlorid den Essigsäureester

$$(C_2H_5)_3\overset{IV}{Si}.C_2H_4.O.C_2H_3O,$$

der durch Alkalien in Essigsäure und den Alkohol

$$(C_2H_5)_3\overset{IV}{Si}.C_2H_4.OH$$

zerlegt wird. Dieser sog. **Siliconylalkohol**, der dem Nonylalkohol $(C_2H_5)_3C.CH_2.CH_2.OH$ entspricht, bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 190° siedet.

Disiliciumhexaaethyl $Si_2(C_2H_5)_6$ entsteht durch Einwirkung

von Zinkaethyl auf Si_2J_6 (aus SiJ_4 mit Silber erhalten) und bildet eine bei 250—253° siedende Flüssigkeit.

Erhitzt man Kieselsäure-aethylester $Si(O.C_2H_5)_4$ (S. 149) mit Zinkaethyl und Natrium, so werden eine bis alle Aethoxylgruppen $(O.C_2H_5)$ durch Aethylgruppen ersetzt und entsteht ein Gemenge von Mono-, Di- und Triaethyl-siliciumestern und von Siliciumtetraaethyl, welche durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können.

Triaethylsilicium-aethylester $(C_2H_5)_3\overset{IV}{Si}.O.C_2H_5$ ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 153° siedet; sp. Gew. 0,841 bei 0°. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht aus ihm der Essigsäureester, welcher beim Verseifen mit Kali das Triaethylsiliciumhydroxyd $(C_2H_5)_3Si.OH$ bildet. Diese auch Triaethylsilicol genannte Verbindung entspricht dem Triaethylcarbinol $(C_2H_5)_3C.OH$ und verhält sich wie ein Alkohol. Es ist eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Diaethylsilicium-diaethylester $(C_2H_5)_2Si(O.C_2H_5)_2$ ist eine angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 155,8° siedet; sp. Gew. 0,875 bei 0°. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entstehen aus ihm die Verbindungen $(C_2H_5)_2Si\begin{cases}O.C_2H_5\\Cl\end{cases}$ und $(C_2H_5)_2SiCl_2$. Letztere ist eine bei 148° siedende Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und mit Wasser Diaethylsiliciumoxyd $(C_2H_5)_2SiO$ bildet, welches dem Diaethylketon $(C_2H_5)_2CO$ analog ist.

Aethylsilicium-triaethylester $(C_2H_5)Si(O.C_2H_5)_3$ ist eine campherartig riechende Flüssigkeit, die bei 159° siedet und durch Wasser langsam zersetzt wird. Mit Acetylchlorid erhitzt, bildet er Aethylsiliciumtrichlorid $(C_2H_5)SiCl_3$, eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche gegen 100° siedet und mit Wasser die Aethylkieselsäure $(C_2H_5)SiO.OH$ (Silicopropionsäure) bildet, welche der Propionsäure $C_2H_5.CO.OH$ analog constituirt ist. Sie bildet ein amorphes weisses Pulver, das beim Erhitzen an der Luft verglimmt. In Kali- und Natronlauge löst sie sich zu Salzen.

Metallorganische Verbindungen.

Als metallorganische Verbindungen bezeichnet man die Verbindungen der Metalle mit einwerthigen Alkylen; Verbindungen mit den zweiwerthigen Alkylenen C_nH_{2n} konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Wie es keine scharfe Grenze zwischen Metallen und Metalloiden giebt, so schliessen sich die metallorganischen Verbindungen einerseits durch die Verbindungen des Antimons und Arsens an die Phosphor-

und Stickstoffbasen, anderseits durch die Selenverbindungen an die Schwefelalkyle und Aether an, während die Zinnverbindungen sich den Siliciumalkylen und den Kohlenwasserstoffen anreihen.

Es ist bemerkenswerth, dass von den Metallen fast nur diejenigen Alkylverbindungen zu bilden befähigt sind, welche sich, ihrer Stellung im periodischen System gemäss, an die electronegativen Metalloide anschliessen. In den 3 grossen Perioden erstreckt sich daher diese Fähigkeit nur bis zu der Gruppe des Zinks (Zn, Cd, Hg) (vergl. Anorg. Chemie, 4. Aufl. p. 278). Die nicht isolirbaren und nicht flüchtigen Alkylverbindungen des Kalium und Natrium scheinen den Wasserstoffverbindungen Na_2H und K_2H oder dem Acetylennatrium C_2HNa analog constituirt zu sein.

Diejenigen Verbindungen, welche der Maximalvalenz der Metalle entsprechen, wie

$$\overset{II}{Hg}(CH_3)_2 \quad \overset{III}{Al}(CH_3)_3 \quad \overset{IV}{Sn}(CH_3)_4 \quad \overset{IV}{Pb}(CH_3)_4 \quad \overset{V}{Sb}(CH_3)_5,$$

sind flüchtige Flüssigkeiten, welche meist unzersetzt in Dampfform übergehn; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein sicheres Mittel, um die Moleculargrössen derselben und die Werthigkeit der Metalle festzustellen. Als Grenzverbindungen vermögen sie keine weiteren Affinitäten zu binden.

In hohem Grade bemerkenswerth ist das Verhalten der von den Molecülen durch Austritt einzelner Alkyle derivirenden metallorganischen Radicale. Die einwerthigen Radicale, wie

$$\overset{II}{Hg}(CH_3)- \quad \overset{III}{Tl}(CH_3)_2- \quad \overset{IV}{Sn}(CH_3)_3- \quad \overset{IV}{Pb}(CH_3)_3- \quad \overset{V}{Sb}(CH_3)_4-$$

welche gleich allen andern einwerthigen Radicalen an sich nicht isolirbar sind, gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie

$$Hg(C_2H_5).OH \quad Tl(CH_3)_2.OH \quad Sn(CH_3)_3.OH,$$

welche den Aetzalkalien KOH und NaOH ganz ähnlich sind. Scheidet man die einwerthigen Radicale aus ihren Verbindungen ab, so sind einige (Derivate der Metalle der Siliciumgruppe) befähigt sich zu verdoppeln:

$$\begin{matrix} Si(CH_3)_3 & Sn(CH_3)_3 & Pb(CH_3)_3 \\ | & | & | \\ Si(CH_3)_3 & Sn(CH_3)_3 & Pb(CH_3)_3. \end{matrix}$$

Die von den Grenzverbindungen durch Austritt von zwei Alkylen derivirenden zweiwerthigen Radicale, wie

$$=\overset{III}{Bi}(CH_3) \quad =\overset{IV}{Te}(CH_3)_2 \quad =\overset{IV}{Sn}(C_2H_5)_2 \quad =\overset{V}{Sb}(CH_3)_3,$$

gleichen in ihren Verbindungen (den Oxyden und Salzen) den zweiwerthigen Erdalkalimetallen oder den Metallen der Zinkgruppe. Gleich anderen zweiwerthigen Radicalen können einige derselben im freien Zustande auftreten. Als ungesättigte Molecüle aber sind sie in hohem Grade geneigt direct zwei Affinitäten zu binden. Besonders deutlich zeigt sich der metallische Charakter in der Fähigkeit des Antimontriaethyls $Sb(C_2H_5)_3$ (s. S. 169) und wie es scheint auch des Tellurdiaethyls $Te(C_2H_5)_2$ mit Säuren, unter Entwickelung von Wasserstoff, Salze zu bilden.

Schliesslich können die dreiwerthigen Radicale, wie $\overset{V}{As}(CH_3)_2$, welche, ähnlich dem Vinyl C_2H_3, auch einwerthig functioniren, dem Aluminium und die sog. Kakodylsäure $As(CH_3)_2O.OH$ (S. 167) dem Aluminiummetahydrat AlO.OH verglichen werden.

Es ergiebt sich hieraus, dass die electronegativen Metalle durch successive Bindung von Alkoholradicalen einen immer stärker ausgeprägten basisch-alkalischen Charakter gewinnen — ähnlich wie das auch bei den metalloiden Elementen (dem Schwefel, Phosphor, Arsen etc. vergl. S. 136 u. 163) zur Geltung kommt. Das ganze Verhalten der Alkylverbindungen weist darauf hin, dass die verschiedenen Eigenschaften der chemischen Elementaratome durch die Annahme von weiteren Ursubstanzen gedeutet werden können (vergl. Anorg. Chem. 4. Aufl. p. 293).

Die meisten metallorganischen Verbindungen können durch directe Einwirkung der Metalle oder ihrer Natriumlegirungen auf die Bromide und Jodide der Alkyle dargestellt werden:

$$ZnNa_2 + 2C_2H_5J = Zn\begin{matrix}\diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} + 2NaJ.$$

Die Verbindungen der electronegativeren Metalle werden auch aus den Metallchloriden durch Einwirkung von Zink- und Quecksilberalkylen gebildet:

$$SnCl_4 + 2Zn(CH_3)_2 = Sn(CH_3)_4 + 2ZnCl_2.$$

Verbindungen der Alkalimetalle.

Fügt man zu Zinkmethyl oder Zinkaethyl (S. 175) Kalium oder Natrium, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Zink ausgeschieden und aus der erhaltenen Lösung scheiden sich in der Kälte krystallinische Verbindungen ab. Die Lösung enthält viel unverändertes Zinkalkyl, scheint aber auch die Natrium- und Kaliumverbindungen zu enthalten, — wenigstens reagirt sie in einigen Fällen anders als die Zinkalkyle.

So absorbirt sie Kohlendioxyd unter Bildung von Salzen der Fettsäuren:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5.CO_2Na$$

Propionsaures Natrium.

Durch Einwirkung von Kohlenoxyd entstehen Ketone. In freiem Zustande können jedoch diese supponirten Alkaliverbindungen (v. S. 172) nicht abgeschieden werden, da sie sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Kalium und Natrium zersetzen. An der Luft oxydiren sich die Lösungen sehr energisch und werden durch Wasser äusserst heftig zersetzt.

Verbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe.

1) **Berylliumaethyl** $Be(C_2H_5)_2$ entsteht beim Erhitzen von Beryllium mit Quecksilberaethyl, als eine farblose Flüssigkeit, die bei 185—188° siedet. Sie raucht stark an der Luft und entzündet sich von selbst. Durch Wasser wird sie energisch zersetzt, unter Abscheidung von $Be(OH)_2$. **Berylliumpropyl** $Be(C_3H_7)_2$ siedet gegen 245°.

2) **Magnesiumaethyl** $Mg(C_2H_5)_2$. Erwärmt man Magnesiumfeile mit Aethyljodid bei Abschluss von Luft, so entsteht zuerst Magnesiumaethyljodid:

$$Mg + C_2H_5J = Mg\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right.,$$

das beim Erhitzen nach folgender Gleichung zerfällt:

$$2Mg(C_2H_5)J = Mg(C_2H_5)_2 + MgJ_2.$$

Das Magnesiumaethyl ist eine an der Luft entzündliche Flüssigkeit, die durch Wasser sehr energisch unter Bildung von Aethan zersetzt wird:

$$Mg(C_2H_5)_2 + H_2O = 2C_2H_6 + MgO.$$

3) Zinkverbindungen.

Lässt man Zinkfeile auf die Jodide der Alkoholradicale im Sonnenlicht einwirken, so bilden sich allmählich, wie beim Magnesium, Jodide, welche beim Erhitzen zerfallen:

$$2Zn\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right. = Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

Die Dialkylverbindungen erhält man durch Erhitzen einer Lösung der Alkyljodide in absolutem Aether mit granulirtem Zink oder mit Zinkspähnen, in geschlossenen Gefässen bei etwa 100—120° (Frankland).

Bei niedrigerer Temperatur geht die Reaction vor sich, wenn anstatt des Zinks eine Legirung von Zink mit Natrium angewendet wird. Man führt die Operation in folgender Weise aus. In einen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschuk-

stöpsel geschlossen und mit einem aufrecht gerichteten Kühler verbunden ist, bringt man das Gemenge des Alkyljodides mit Aether und Zinknatrium, verdrängt die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure und erhitzt dann den Kolben auf dem Wasserbade. Nach beendeter Reaction wird der Kühler umgekehrt und die Zinkverbindung im Kohlensäurestrom abdestillirt.

Die Reaction findet auch ohne Zinknatrium mit reinen Zinkspähnen statt, wenn man die Zinkspähne zuvor mit Schwefelsäure anätzt und den Druck im Apparate erhöht; es geschieht das in der Weise, dass man die innere Röhre des Kühlers mit einer Glasröhre verbindet, die in Quecksilber taucht. Am leichtesten gewinnt man Zinkaethyl durch Einwirkung von Zinkkupfer auf Jodaethyl (Ber. **6**, 200).

Die Zinkalkyle sind farblose Flüssigkeiten, die an der Luft stark rauchen und sich leicht entzünden; sie dürfen daher nur in einer Kohlensäureatmosphäre behandelt werden. Auf der Haut verursachen sie schmerzhafte Brandwunden. Durch Wasser werden sie sehr energisch zersetzt, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und Zinkhydrat:

$$Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = 2CH_4 + Zn(OH)_2.$$

Bei langsamer Oxydation an der Luft (in aetherischer Lösung) wird Sauerstoff addirt und es entstehen Zinkalkoholate (vergl. S. 115):

$$Zn\begin{matrix}\diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} + O_2 = Zn\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix},$$

welche durch Wasser in Alkohole und Zinkhydrat zersetzt werden:

$$(C_2H_5.O)_2Zn + 2H_2O = 2C_2H_5.OH + Zn(OH)_2.$$

Durch die freien Halogene werden die Zinkalkyle, wie auch die anderen Metallalkyle, sehr energisch zersetzt:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2Br_2 = 2C_2H_5Br + ZnBr_2.$$

Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ ist eine unangenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei 46° siedet; sp. Gew. 1,386 bei 10°.

Zinkaethyl $Zn(C_2H_5)_2$ siedet bei 118° und hat das sp. Gew. 1,182 bei 18°. Mit Alkohol bildet es Zinkalkoholat und Aethan:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.OH = Zn(O.C_2H_5)_2 + 2C_2H_6.$$

Schwefel löst sich in ihm zu Zinkmercaptid $Zn(S.C_2H_5)_2$.

Zinkisoamyl $Zn(C_5H_{11})_2$ siedet bei 220°, raucht stark an der Luft, aber entzündet sich nicht von selbst.

Die Zinkalkyle sind sehr reactionsfähig und dienen daher zur Darstellung vieler anderer Verbindungen. So reagiren sie leicht mit den Chloriden der Schwermetalle und der

Metalloide, wobei die Alkylverbindungen der letztern gebildet werden (S. 173). Beim Erhitzen (auf 150°) mit Alkyljodiden entstehen Kohlenwasserstoffe (v. S. 53):

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2C_3H_5J = \underset{\text{Aethylallyl.}}{2C_2H_5.C_3H_5} + ZnJ_2$$

Mit Kohlenoxychlorid entstehen Ketone:

$$COCl_2 + Zn(CH_3)_2 = CO\langle{}^{CH_3}_{CH_3} + ZnCl_2.$$

Die Ketone bilden sich ebenfalls bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf die Chloride der Säureradicale in der Kälte:

$$\underset{\text{Acethylchlorid}}{2CH_3.CO.Cl} + Zn(C_2H_5)_2 = \underset{\text{Methylaethylketon,}}{2CO\langle{}^{CH_3}_{C_2H_5}} + ZnCl_2$$

während bei überschüssigem Zinkalkyl die tertiären Alkohole gebildet werden (v. S. 108).

Schwefeldioxyd wird von den Zinkalkylen absorbirt, unter Bildung von Zinksalzen der Sulfinsäuren (S. 135). Stickoxyd löst sich in Zinkdiaethyl zu einer krystallinischen Verbindung, aus welcher durch Einwirkung von Wasser und CO_2 das Zinksalz der sog. Dinitroaethylsäure $C_2H_5.N_2O_2H$ erhalten wird.

4) Quecksilberverbindungen.

Die Quecksilberverbindungen entstehen ähnlich den Zinkverbindungen. Die Alkyljodide verbinden sich mit Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich im Tageslicht, zu Jodiden (ähnlich wie mit Zink):

$$Hg + C_2H_5J = Hg\langle{}^{C_2H_5}_{J}.$$

Die Dialkylverbindungen entstehen bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Alkyljodide:

$$HgNa_2 + 2C_2H_5J = Hg\langle{}^{C_2H_5}_{C_2H_5} + 2NaJ.$$

Am besten wird diese Reaction auf folgende Weise ausgeführt. Man trägt in die Mischung des Jodides oder Bromides mit $^1/_{10}$ Vol. Essigsäure-aethylester allmählig flüssiges Natriumamalgam ein, unter häufigem Umschütteln, wobei die Reaction unter Erwärmung stattfindet. Wenn das Gemenge breiartig geworden, destillirt man ab, behandelt das Destillat aufs Neue mit Natriumamalgam und wiederholt diese Operation, bis alles Jodid zersetzt ist (beim Kochen mit Salpetersäure kein Jod mehr ausgeschieden wird). Das ölige Destillat wird dann zur Zersetzung des Essigsäureesters mit Kalilauge geschüttelt, das schwere ölige

Quecksilberalkyl abgetrennt und, nach dem Trocknen mit Calciumchlorid, destillirt (Ann. **103**, 105 u. 109).

Sie bilden sich ebenfalls bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf Quecksilberchlorid:

$$HgCl_2 + (C_2H_5)_2Zn = Hg(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Die Dialkylverbindungen sind farblose, schwere Flüssigkeiten, von schwachem eigenthümlichem Geruch. Ihre Dämpfe wirken äusserst giftig. Durch Wasser oder Luft erleiden sie keine Veränderung; beim Erhitzen sind sie leicht entzündlich.

Bei der Einwirkung von Haloidsäuren wird eine Alkylgruppe abgetrennt und es entstehen Salze der Monoalkylverbindungen:

$$Hg\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} + HCl = Hg\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix} + C_2H_6.$$

Die so entstandenen Halogenverbindungen werden durch feuchtes Silberoxyd in Hydroxylverbindungen verwandelt:

$$Hg(C_2H_5)Cl + AgOH = Hg(C_2H_5).OH + AgCl,$$

welche stark alkalisch reagiren und mit Säuren krystallinische Salze bilden.

Durch Einwirkung der Halogene werden aus den Quecksilberalkylen ein und zwei Alkyle abgespalten:

$$Hg(C_2H_5)_2 + J_2 = Hg(C_2H_5)J + C_2H_5J \text{ und}$$
$$Hg(C_2H_5)J + J_2 = HgJ_2 + C_2H_5J.$$

Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$, Mercurmethyl, eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, siedet bei 95° und hat das sp. Gew. 3,069. Durch Einwirkung von 1 Mol. Jod auf die alkoholische Lösung entsteht das Quecksilbermethyljodid $Hg(CH_3)J$, ein in Wasser unlöslicher Körper, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 143° schmelzen. Mit Cyankalium erhitzt, wird es umgekehrt in $Hg(CH_3)_2$ verwandelt. Wird das Jodid mit Silbernitrat behandelt, so bildet sich das Salz $Hg(CH_3).O.NO_2$.

Quecksilberaethyl $Hg(C_2H_5)_2$, Mercuraethyl, siedet bei 159° und hat das sp. Gew. 2,44. Bei 200° zerfällt es in Hg und C_4H_{10}. Erwärmt man seine alkoholische Lösung mit $HgCl_2$, so scheidet sich das Chlorid $Hg(C_2H_5)Cl$ in glänzenden Krystallen ab. Das Jodid $Hg(C_2H_5)J$ wird durch directes Sonnenlicht in Hg und C_4H_{10} gespalten. Mit feuchtem Silberoxyd bilden die Haloide Quecksilberaethylhydroxyd $Hg(C_2H_5).OH$, eine dicke in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt. Mit Säuren bildet es krystallinische Salze.

Quecksilberallyljodid $Hg(C_3H_5)J$ entsteht beim Schütteln von Allyljodid mit Quecksilber. Es krystallisirt aus Alkohol in silber-

glänzenden Blättchen, die bei 135° schmelzen. Durch HJ-Säure entsteht aus ihm Propylen:

$$Hg(C_3H_5)J + HJ = HgJ_2 + C_3H_6.$$

Verbindungen der Metalle der Aluminiumgruppe.

Die Alkylverbindungen des Aluminiums schliessen sich denen des Bors (S. 169) an; es scheinen aber nur solche mit drei Alkylen zu existiren. Sie entstehen durch Einwirkung der Quecksilberalkyle auf Aluminiumfeile:

$$2Al + 3Hg(CH_3)_2 = 2Al(CH_3)_3 + 3Hg.$$

Aluminiumtrimethyl $Al(CH_3)_3$ ist eine bei 0° erstarrende Flüssigkeit, die bei 130° siedet. Es raucht an der Luft, und entzündet sich leicht von selbst; durch Wasser wird es sehr heftig zersetzt, unter Bildung von Aethan und Aluminiumhydrat. Seine Dampfdichte ist bei 240° zu 2,8 (oder 35,6, H = 1) gefunden worden, entsprechend der Molecularformel $Al(CH_3)_3 = 72,3$; es scheint aber, dass bei niedrigeren Temperaturen auch Molecüle $Al_2(CH_3)_6$ existiren.

Aluminiumtriaethyl $Al(C_2H_5)_3$ ist der Methylverbindung ganz ähnlich, erstarrt aber nicht in der Kälte. Es siedet bei 194°. Seine Dampfdichte ist bei 230° zu 4,5 (oder 64, H = 1) gefunden, nahe entsprechend der Molecularformel $Al(C_2H_5)_3 = 114,3$.

Die Verbindungen des dreiwerthigen Galliums und Indiums sind noch nicht erhalten worden.

Vom Thallium sind nur die Diaethylverbindungen $Tl(C_2H_5)_2X$ bekannt. **Thalliumdiaethylchlorid** $Tl(C_2H_5)_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf Thalliumchlorid:

$$TlCl_3 + Zn(C_2H_5)_2 = Tl(C_2H_5)_2Cl + ZnCl_2.$$

Durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen lassen sich aus ihm Thalliumdiaethyl-Salze darstellen, wie $Tl(C_2H_5)_2O.NO_2$. Durch Umsetzung des Sulfates mit Baryumhydrat erhält man Thalliumdiaethylhydroxyd $Tl(C_2H_5)_2.OH$, das in Wasser leicht löslich ist, in glänzenden Nadeln krystallisirt und stark alkalisch reagirt.

Verbindungen des Zinns und Bleis.

Die Alkylverbindungen des Zinns und Bleis sind denen des zu derselben Gruppe gehörenden Siliciums (S. 170) ganz analog constituirt; ihre Verschiedenheiten im Verhalten sind durch die mehr positive, metallische Natur des Zinns und Bleis bedingt (v. S. 172).

Ausser zu gesättigten Verbindungen mit 4 Alkylen, vermag das Zinn sich auch mit 3 und 2 Alkylen zu Gruppen

zu vereinigen, die wie basische Radicale fungiren und mit negativen Gruppen salzartige Verbindungen bilden:

$Sn(C_2H_5)_4$ Zinntetraethyl
$Sn(C_2H_5)_3Cl$ Zinntriaethylchlorid
$Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ Zinndiaethylchlorid.

Das Zinndiaethyl $Sn(C_2H_5)_2$ scheint im freien Zustande als ungesättigtes Molecül zu existiren (ähnlich dem Zinndichlorid $SnCl_2$), während die Gruppe $Sn(C_2H_5)_3$ sich im freien Zustande verdoppelt zu

$$Sn_2(C_2H_5)_6 = \begin{matrix} Sn(C_2H_5)_3 \\ | \\ Sn(C_2H_5)_3 \end{matrix} \quad \text{Di-zinntriaethyl.}$$

Zinntetraethyl $Sn(C_2H_5)_4$, Stanntetraethyl, wird am besten durch Destillation von Zinnchlorid mit Zinkaethyl erhalten:

$$SnCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2.$$

Es ist eine farblose, aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei 181° siedet; sp. Gew. 1,187 bei 23°. Seine Dampfdichte beträgt 8,02 oder 116 (H = 1). Es ist in Wasser unlöslich und verändert sich nicht an der Luft. Bei der Einwirkung der Halogene werden die Alkyle successive abgetrennt:

$$Sn(C_2H_5)_4 + J_2 = Sn(C_2H_5)_3J + C_2H_5J$$
$$Sn(C_2H_5)_3J + J_2 = Sn(C_2H_5)_2J_2 + C_2H_5J$$
$$Sn(C_2H_5)_2J_2 + 2J_2 = SnJ_4 + 2C_2H_5J.$$

Aehnlich wirkt auch Chlorwasserstoffsäure:

$$Sn(C_2H_5)_4 + HCl = Sn(C_2H_5)_3Cl + C_2H_6 \text{ etc.}$$

Zinntetramethyl $Sn(CH_3)_4$ ist der Aethylverbindung ganz ähnlich, siedet bei 78° und hat das sp. Gew. 1,314 bei 0°.

Erhitzt man eine Legirung von Zinn und wenig Natrium (gegen 2 %) mit Aethyljodid, so entsteht ein Gemenge von $Sn(C_2H_5)_3J$ und $Sn(C_2H_5)_2J_2$, das durch fractionirte Destillation getrennt werden kann. Mit einer natriumreichen Legirung (gegen 20 % Na) bilden sich dagegen $Sn(C_2H_5)_2$ und $Sn_2(C_2H_5)_6$; letzteres ist in Alkohol fast unlöslich, während ersteres leicht gelöst wird und durch Wasser wieder gefällt werden kann.

Zinntriaethyljodid $Sn(C_2H_5)_3J$ ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel, von unangenehmem Geruch; es siedet bei 231° und hat das sp. Gew. 1,833 bei 22°. Das Chlorid $Sn(C_2H_5)_3Cl$ wird aus den Zinntriaethylsalzen durch Salzsäure als schweres Oel gefällt, das bei 0° krystallinisch erstarrt. Es siedet bei 208—210°

und hat das sp. Gew. 1,428. In Alkohol und Aether sind beide leicht löslich. Lässt man auf das Jodid oder Chlorid Silberoxyd oder Kalilauge einwirken, so entsteht

Zinntriaethylhydroxyd $Sn(C_2H_5)_3.OH$, welches in glänzenden Prismen krystallisirt, bei 66° schmilzt und bei 272° unzersetzt siedet. Mit Wasserdämpfen destillirt es leicht über. In Wasser schwer löslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Es besitzt eine stark alkalische Reaction, absorbirt Kohlensäure und bildet mit den Säuren krystallinische Salze, wie $Sn(C_2H_5)_3.O.NO_2$. Bei andauerndem Erhitzen nahe der Siedetemperatur zerfällt das Hydroxyd in Wasser und Zinntriaethyloxyd $\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\Sn(C_2H_5)_3\end{matrix}\!>\!O$, eine ölige Flüssigkeit, die mit Wasser sogleich wieder das Hydroxyd bildet.

Das freie **Zinntriaethyl** $\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\|\\Sn(C_2H_5)_3\end{matrix} = Sn_2(C_2H_5)_6$, Di-stanntriaethyl, entsteht, wie angegeben, beim Erhitzen von Zinnnatrium mit Aethyljodid; ferner wird es durch Erhitzen von Zinntriaethyljodid mit Natrium erhalten:

$$2Sn(C_2H_5)_3J + Na_2 = Sn_2(C_2H_5)_6 + 2NaJ.$$

Es bildet eine in Alkohol unlösliche, in Aether aber leicht lösliche Flüssigkeit, von senfartigem Geruch, welche bei 265—270° unter geringer Zersetzung destillirt. Mit Sauerstoff verbindet es sich zu Zinntriaethyloxyd $\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\Sn(C_2H_5)_3\end{matrix}\!>\!O$, mit Jod entsteht Zinntriaethyljodid:

$$\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\|\\Sn(C_2H_5)_3\end{matrix} + J_2 = 2Sn(C_2H_5)_3J.$$

Zinndiaethyl $Sn(C_2H_5)_2$, dessen Darstellung oben angegeben wurde, bildet ein dickes Oel, das sich bei der Destillation zersetzt; seine Moleculargrösse ist daher nicht bestimmbar. Es verbindet sich leicht mit Sauerstoff und den Halogenen:

$$Sn(C_2H_5)_2 + J_2 = Sn(C_2H_5)_2J_2.$$

Beim Destilliren zerfällt es in Zinn und Zinntetraethyl:

$$2Sn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 + Sn.$$

Zinndiaethylchlorid $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ wird am besten durch Auflösen von Zinndiaethyloxyd in Salzsäure erhalten. Es bildet einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Körper, der in Nadeln krystallisirt, bei 60° schmilzt und bei 220° siedet. Das Jodid $Sn(C_2H_5)_2J_2$ entsteht auch bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Zinnfeile im Sonnenlicht. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 44,5° und siedet bei 245°.

Ammoniak und die Alkalien fällen aus der wässerigen Lösung der beiden Haloidverbindungen

Zinndiaethyloxyd $Zn(C_2H_5)_2O$ als ein weisses, unlösliches Pulver. Es löst sich in überschüssigen Alkalien und bildet mit Säuren krystallinische Salze, wie $Sn(C_2H_5)_2\begin{matrix}\diagup O.NO_2\\ \diagdown O.NO_2\end{matrix}$.

Bleiverbindungen.

Die Verbindungen des Bleis sind denen des Zinns sehr ähnlich, es existiren aber keine Derivate mit 2 Alkylen:

$Pb(C_2H_5)_4$ Bleitetraethyl
$Pb(C_2H_5)_3Cl$ Bleitriaethylchlorid
$Pb_2(C_2H_5)_6$ Di-bleitriaethyl.

Bleitetraethyl $Pb(C_2H_5)_4$, Plumbaethyl, wird durch Erhitzen von Bleichlorid mit Zinkaethyl gewonnen:

$$2PbCl_2 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Pb(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2 + Pb.$$

Es ist eine ölige Flüssigkeit, die bei Luftabschluss gegen 200° unter theilweiser Zersetzung destillirt. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit grünlich gelber Flamme. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht, unter Entwickelung von Aethan, Bleitriaethylchlorid $Pb(C_2H_5)_3Cl$, das in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Jodid $Pb(C_2H_5)_3J$ wird durch Einwirkung von Jod auf Bleitetraethyl erhalten und ist dem Chlorid sehr ähnlich.

Erhitzt man das Chlorid oder das Jodid mit Silberoxyd oder mit Kalihydrat, so destillirt Bleitriaethylhydroxyd $Pb(C_2H_5)_3.OH$ über, eine dicke, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren krystallinische Salze bildet. Das Sulfat $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$ ist in Wasser schwer löslich.

Bleitriaethyl $Pb_2(C_2H_5)_6$, Di-plumbtriaethyl, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf die Legirung von Blei und Natrium:

$$2PbNa_3 + 6C_2H_5J = Pb_2(C_2H_5)_6 + 6NaJ.$$

Es ist eine gelbliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,471 bei 10°, die bei der Destillation sich theilweise zersetzt. Mit den Halogenen reagirt es sehr energisch:

$$Pb_2(C_2H_5)_6 + J_2 = 2Pb(C_2H_5)_3J.$$

Die Methylverbindungen des Bleis sind den Aethylverbindungen ganz ähnlich.

Verbindungen des Wismuths.

Die Verbindungen des Wismuths schliessen sich denen des Antimons und Arsens an; der völlig metallischen Natur des Wismuths wegen existiren aber keine dem Stibonium (S. 169) oder Arsonium entsprechende Verbindungen.

Wismuth-triaethyl $Bi(C_2H_5)_3$ bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodid auf die Legirung von Wismuth mit Kalium (erhalten durch Glühen von Wismuth mit Weinstein). Es ist eine beweg-

liche, unangenehm riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,82. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Aether. An der Luft raucht es und entzündet sich von selbst. Beim Erhitzen zersetzt es sich schon unter 100°. Mit den Halogenen reagirt es sehr energisch nach der Gleichung:

$$Bi(C_2H_5)_3 + 2J_2 = Bi(C_2H_5)J_2 + 2C_2H_5J.$$

Wismuth-aethylchlorid $Bi(C_2H_5)Cl_2$ wird am besten durch Einwirkung von $HgCl_2$ auf Wismuth-triaethyl erhalten:

$$Bi(C_2H_5)_3 + 2HgCl_2 = Bi(C_2H_5)Cl_2 + 2Hg(C_2H_5)Cl.$$

Erwärmt man es mit KJ, so bildet sich das Jodid $Bi(C_2H_5)J_2$, das in gelben Blättchen krystallisirt.

Aus der alkoholischen Lösung des Jodides wird durch Alkalien Wismuthaethyloxyd $Bi(C_2H_5)O$ gefällt, ein amorphes gelbes Pulver, das sich an der Luft leicht entzündet. Fügt man zu dem Jodide Silbernitrat, so entsteht Wismuthaethylnitrat $Bi(C_2H_5)\genfrac{}{}{0pt}{}{<O.NO_2}{<O.NO_2}$, ein aus Alkohol krystallisirender Körper, der beim Erwärmen verpufft und durch Wasser unter Bildung von Wismuthdinitrat $Bi(OH)(NO_3)_2$ zersetzt wird.

Aldehyde und Ketone.

Die Aldehyde und Ketone enthalten die Carbonyl genannte Gruppe CO, welche in den Ketonen mit zwei Alkylen, in den Aldehyden aber mit nur einem Alkyl und mit einem Wasserstoffatom verbunden ist:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_3}{<H} \qquad\qquad CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_3}{<CH_3}$$

Aldehyd — Dimethylketon.

Es findet hierdurch die Aehnlichkeit und die Verschiedenheit der Aldehyde und Ketone in ihrem Gesammtcharakter einen Ausdruck.

Die den Aldehyden und Ketonen gemeinsamen allgemeinen Bildungsmethoden sind folgende:

1) Oxydation der Alkohole, wobei die primären Alkohole Aldehyde, die secundären aber Ketone bilden (vergl. S. 107):

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{|\atop CH_2.OH} + O = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{|\atop CHO} + H_2O$$

Aethylalkohol — Aldehyd.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>CH.OH + O = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>CO + H_2O$$

Isopropylalkohol — Dimethylketon.

Diese Oxydation kann durch Sauerstoff oder Luft bei Gegenwart von Platinschwamm oder durch Ozon bewirkt werden. Leichter erfolgt sie beim Erwärmen der Alkohole mit Kaliumdichromat (oder MnO_2) und verdünnter Schwefelsäure; zur Vermeidung einer weiter gehenden Oxydation empfiehlt es sich zuweilen wässerige Chromsäurelösung anzuwenden (Ber. 5, 699).

Umgekehrt gehen die Aldehyde durch Addition von Wasserstoff in primäre, die Ketone aber in secundäre Alkohole über:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + H_2 = \underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH}$$

$$\underset{\text{Aceton}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO} + H_2 = \underset{\text{Isopropylalkohol.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.OH}$$

Durch weitere Oxydation gehen die Aldehyde in Säuren über, während die Ketone nur unter Zersetzung oxydirt werden können:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO.OH}$$

Empirisch unterscheiden sich die Aldehyde von den Alkoholen durch einen Mindergehalt von 2H, daher auch ihr Name (von *Alkohol dehydrogenatus*), z. B. Aethylaldehyd, Propylaldehyd etc. Ihren nahen Beziehungen wegen zu den Säuren, werden ihre Benennungen auch von den letzteren abgeleitet, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd.

2) Trockene Destillation eines Gemenges der Calcium- oder besser der Baryumsalze zweier einbasischer Fettsäuren. Wenn hierbei die eine Säure Ameisensäure ist, so entstehen Aldehyde:

$$\underset{\text{Essigs. Salz}}{CH_3.CO.OM'} + \underset{\text{Ameisens. Salz.}}{HCO.OM'} = \underset{\text{Acetaldehyd.}}{CH_3.COH} + CO_3Me_2'$$

In allen anderen Fällen werden Ketone gebildet, und zwar einfache, mit zwei gleichen Alkylen, oder gemischte mit zwei ungleichen Alkylen:

$$\underset{\text{Essigs. Salz}}{CH_3.CO.OM'} + \underset{\text{Essigs. Salz}}{CH_3.CO.OM'} = \underset{\text{Dimethylketon}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO} + CO_3M_2'$$

$$\underset{\text{Essigs. Salz}}{CH_3.CO.OM'} + \underset{\text{Propions. Salz}}{C_2H_5.CO.OM'} = \underset{\text{Methylaethylketon.}}{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CO} + CO_3M_2'$$

Bei den höheren, schwerflüchtigen Aldehyden und Ketonen empfiehlt es sich die Destillation im luftverdünnten Raum auszuführen (s. S. 42).

Sowohl die Aldehyde als die Ketone besitzen die Fähigkeit, mit den primären Sulfiten der Alkalien krystallinische Verbindungen zu bilden (siehe weiter).

Aldehyde.

Die Aldehyde, wie Aethylaldehyd $CH_3.CHO$, sind Körper, welche die Atomgruppe COH enthalten, die leicht durch Oxydation der primären Alkoholgruppe $CH_2.OH$ gebildet wird (s. S. 182). Andererseits können die Aldehyde, ihrer Bildung aus den Fettsäuren entsprechend, auch als Wasserstoffverbindungen der *Säureradicale* betrachtet werden; es findet hieraus eine weitere Bildungsweise der Aldehyde Erklärung, welche in der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf die Chloride der Säureradicale oder ihre Oxyde (die Säureanhydride) besteht:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.COCl} + H_2 = \underset{\text{Aethylaldehyd}}{CH_3.COH} + HCl$$

$$\underset{\text{Essigsäure-anhydrid}}{\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!O} + 2H_2 = \underset{\text{Aethylaldehyd.}}{2CH_3.COH} + H_2O$$

Sodann können die Aldehyde auch als Oxyde von zweiwerthigen Radicalen (wie $CH_3.CH=$, Aethyliden) oder als Anhydride der von denselben derivirenden, meist sehr unbeständigen Dihydroxylverbindungen aufgefasst werden; fast überall wo die Bildung der letzteren, der Analogie mit den Glycolen nach, zu erwarten wäre, treten unter Abspaltung von Wasser Aldehyde auf:

$$CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} = CH_3.CHO + H_2O.$$

Es erklärt sich hieraus die Bildung, z. B. von Aethylaldehyd (Aethylidenoxyd) aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ beim Erhitzen mit Wasser (leichter bei Gegenwart von Bleioxyd); ferner aus den aether- und esterartigen Verbindungen, wie Aethylidendiacetylester $CH_3.CH(O.C_2H_3O)_2$, beim Verseifen mittelst Alkalien oder Schwefelsäure. In ähnlicher Weise entstehen beim Erhitzen mit Säuren, unter Abspaltung von Ameisensäure (oder von CO und H_2O) aus der Glycolsäure $CH_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ Methylenoxyd CH_2O (Methylaldehyd), aus der Milchsäure $CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ Aethylaldehyd $CH_3.CHO$ etc.

Ausser nach diesen allgemeinen Methoden, entstehen die Aldehyde, als Uebergangsglieder zu den Säuren, häufig aus complicirteren Substanzen, wie den Eiweissstoffen, bei der Oxydation mittelst Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure oder mittelst Chromsäurelösung.

Die Aldehyde zeigen in ihren Eigenschaften eine ähnliche Gradation wie die Alkohole. Die niedern Glieder sind flüchtige, in Wasser lösliche Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch, die höhern sind dagegen fest, in Wasser unlöslich und nicht mehr unzersetzt destillirbar; im Allgemeinen sind sie flüchtiger und in Wasser schwerer löslich als die Alkohole. In chemischer Beziehung sind die Aldehyde neutrale Körper, die sich jedoch leicht an der Luft zu Säuren oxydiren:

$$CH_3.CHO + O = CH_3.CO.OH.$$

Sehr charakteristisch für die Aldehyde ist ihre leichte Oxydirbarkeit durch Oxyde und Salze der Edelmetalle, wobei letztere im freien Zustande abgeschieden werden. Fügt man zu einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung eine wässerige Aldehydlösung, so scheidet sich das Silber an den Gefässwandungen als glänzender Metallspiegel ab.

Noch empfindlicher ist die Reaction bei Gegenwart von etwas Aetzkali (Ber. **15**, 1635 u. 1828); eine solche Lösung reducirt beim Erwärmen auch Rohrzucker und Glycerin Auch alkalische Kupferlösungen werden durch viele Fettaldehyde reducirt (Ber. **14**, 675 u. 1950). Die Fähigkeit alkalische Silber- und Kupferlösungen zu reduciren ist aber nicht der Aldehydgruppe allein eigen, sondern kommt auch einigen anderen Atomgruppirungen zu (siehe Acetonalkohol, Glycidalkohol, Hydrazine). Eine sehr empfindliche Reaction der Aldehyde besteht darin, dass sie eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung intensiv violettroth färben (Ber. **14**, 1848); Chloralhydrat und die Glycosen zeigen diese Reaction nicht, wohl aber einige Ketone (Ber. **14**, 791). Noch empfindlicher ist folgende Reaction. Fügt man zu der Lösung von Diazobenzolsulfosäure in wenig Natronlauge einen Aldehyd und etwas Natriumamalgam, so tritt eine violettrothe Färbung ein. Ebenso reagirt Traubenzucker, aber nicht Chloral. Aceton und Acetessigaether geben eine dunkelrothe Färbung (Ber. **16**, 657).

Leitet man durch die heisse Lösung eines Aldehydes (wie Paraldehyd) in alkoholischem Kali Sauerstoff oder Luft, so findet ein intensives Leuchten statt; in gleicher Weise verhalten sich viele Aldehydderivate, wie auch Traubenzucker (Ber. **10**, 321).

Durch Alkalien werden die meisten Aldehyde verharzt; einige werden durch alkoh. Alkalilösungen in Säuren und Alkohole verwandelt:

$$\underset{\text{Amylaldehyd}}{2C_4H_9.COH} + KOH = \underset{\text{Valerians. Salz}}{C_4H_9.CO.OK} + \underset{\text{Amylalkohol.}}{C_4H_9.CH_2.OH}$$

Durch Einwirkung von PCl_5 wird der Aldehydsauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt (s. S. 77):

$$CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + PCl_3O.$$

Obgleich eigentlich gesättigte Verbindungen, besitzen die Aldehyde in hohem Grade die Fähigkeit, direct zwei Affinitäten zu binden, wobei der zweiwerthig gebundene Sauerstoff in die Hydroxylgruppe übergeführt wird:

$$CH_3.CHO + HX = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup X \\ \diagdown OH.\end{matrix}$$

So bilden sie mit 2H die Alkohole. Mit Ammoniak vereinigen sie sich direct zu krystallinischen Verbindungen:

$$CH_3.CHO + NH_3 = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown OH\end{matrix},$$

welche Aldehydammoniake genannt werden. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, nicht aber in Aether, und werden daher aus der aetherischen Lösung der Aldehyde durch NH_3-Gas krystallinisch gefällt. Sie sind ziemlich unbeständig und werden durch verdünnte Säuren wieder umgekehrt in ihre Componenten gespalten. Aehnlich verbinden sich die Adehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien, zu krystallinischen Verbindungen:

$$CH_3.CHO + SO_3HNa = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SO_3Na\end{matrix},$$

welche als Salze von *Oxysulfosäuren* aufzufassen sind. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung werden aus diesen Salzen wieder die Aldehyde abgeschieden. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung und Reinigung der Aldehyde von anderen Körpern.

Mit Cyanwasserstoff verbinden sich die Aldehyde zu *Oxycyaniden* oder Cyanhydrinen:

$$CH_3.CHO + CNH = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CN\end{matrix},$$

aus welchen Oxysäuren gewonnen werden können.

Man stellt diese, häufig krystallinischen Cyanide durch längeres Erwärmen der Aldehyde mit conc. CNH-Lösung dar, oder

indem man zu dem Gemenge der Aldehyde mit gepulvertem Cyankalium Salzsäure zufügt (Ber. **14**, 235 u. 1965). Beim Destilliren zerfallen dieselben gewöhnlich in ihre Componenten, ebenso wird durch Alkalien CNH abgespaltet; durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure aber werden sie in Oxysäuren übergeführt.

Mit Cyanammonium vereinigen sich die Aldehyde zu Amidocyaniden wie $CH_3.CH\langle^{NH_2}_{CN}$, welche Amidosäuren (s. diese) bilden.

Als Oxyde der Radicale R.CH= (s. S. 184) vermögen die Aldehyde durch directe Additionen auch Aether- und Esterderivate derselben zu bilden. So vereinigen sie sich mit Alkoholen bei 100° zu den sogenannten *Acetalen*:

$$CH_3.CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH\langle^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + H_2O$$

Aethyliden-diaethylaether

mit Säureanhydriden bilden sie Ester:

$$CH_3.CHO + \frac{C_2H_3O}{C_2H_3O}\rangle O = CH_3.CH\langle^{O.C_2H_3O}_{O.C_2H_3O}$$

Aethylidendiacetat.

Wir werden diese Verbindungen bei den Derivaten der zweiwerthigen Radicale abhandeln.

Auf einer ähnlichen partiellen Lostrennung der Sauerstoffatome und einer Verkettung mehrerer Aldehydradicale $CH_3.CH=$ mittelst der Sauerstoffatome beruht auch die *Polymerisation* der Aldehyde, welche besonders leicht bei den niederen Gliedern eintritt. So entsteht aus Methylaldehyd CH_2O Trioxymethylen $(CH_2O)_3$, aus Aethylaldehyd C_2H_4O Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$ und Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$ (s. S. 191).

Dass in diesen Polymeren nicht die Kohlenstoffatome mit einander verkettet sind, ergiebt sich aus ihrem leichten Zerfall in die einfachen Molecüle; ferner wird das auch durch ihr Lichtbrechungsvermögen (vgl. S. 45) erwiesen (Ann. **203**, 44)

Schliesslich vermögen die Aldehyde sich leicht zu *condensiren*, indem zwei Molecüle, mit oder ohne Austritt von Wasser, sich durch zwei Kohlenstoffatome verketten (*Aldehyd-* und *Aldolcondensation*, s. S. 192).

Auf einer solchen Wasserabspaltung beruht auch die Fähigkeit der Aldehyde (wie auch der Ketone) mit freiem Hydroxylamin (oder dessen HCl-Salz) Verbindungen zu bilden, welche **Aldoxime** (Acetoxime) genannt werden (V. Meyer):

$$\underset{\text{Aethylaldehyd}}{CH_3.CHO} + H_2N.OH = \underset{\text{Aethylaldoxim.}}{CH_3.CH:N.OH} + H_2O$$

Dieselben enthalten die zweiwerthig an ein C-Atom gebundene *Oximidgruppe* N.OH und sind mit den Nitrosoverbindungen der Kohlenwasserstoffe isomer (s. S. 93), weshalb sie auch als Isonitrosoverbindungen der letzteren bezeichnet werden. Die Aldoxime sind meist flüssige, unzersetzt siedende Körper. Ihr Hydroxylwasserstoff kann durch Säureradicale, ferner (mittelst Natriumalkoholat) durch Alkalimetalle und Alkyle unter Bildung von Aethern ersetzt werden. Beim Kochen mit Säuren werden sie umgekehrt wieder in Aldehyd und Hydroxylamin gespalten.

Gleich den Aldehyden bilden alle Körper Aldoxime, welche die Aldehydgruppe CHO enthalten, wie die Aldehydsäuren (Ber. **15**, 2783, **16**, 823 u. 1780). Dementsprechend reagiren Paraldehyd und Metaldehyd (s. oben) nicht mit Hydroxylamin. In gleicher Weise bilden alle Ketone und alle die Ketongruppe CO haltenden Körper entsprechende Acetoxime (s. S. 199). Alle diese Oximid- oder Isonitrosokörper zeigen nicht die Nitrosoreaction (s. S. 94).

Noch leichter als mit Hydroxylamin reagiren alle Aldehyde (wie auch die Ketone) mit Phenylhydrazin (Ber. **16**, 661, **17**, 574).

1. Aldehyde der Grenzreihe $C_nH_{2n}O$.

1) **Methylaldehyd** CH_2O, auch **Formaldehyd** oder Oxymethylen genannt, ist nur in wässeriger Lösung und in Dampfform bekannt. Er entsteht durch Oxydation von Methylalkohol, wenn man dessen Dämpfe mit Luft gemengt über eine glühende Platinspirale leitet; ferner beim Destilliren von ameisensaurem Kalk. Die wässerige Lösung, welche noch Methylalkohol enthält, besitzt einen stechenden Geruch und reducirt amoniakalische Silberlösungen. Beim Erwärmen entweicht Methylaldehyd, während ein Theil desselben sich zu festem Paramethylaldehyd polymerisirt (s. S. 187).

Bemerkenswerth ist, dass der Formaldehyd in den Chlorophyll-haltigen Pflanzenzellen enthalten zu sein scheint (Ber. **14**, 2147).

Am leichtesten gewinnt man Methylaldehyd, wenn man ein Gemenge von Luft mit Methylalkoholdämpfen über platinirten Asbest leitet, der in einer Glasröhre erhitzt wird (Ber. **15**, 1448,

16, 917). Durch Digeriren mit Ammoniakwasser wird der Methylaldehyd in Hexamethylenamin $(CH_2)_6N_4$ verwandelt, aus welchem er durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden werden kann (Ber. **16**, 1333). Beim Erwärmen mit Alkalien wird Methylaldehyd in Ameisensäure übergeführt. Beim Erhitzen mit Haloidsäuren auf 100° entstehen Ameisensäure und Methylhaloïde: $2CH_2O + HBr = CH_2O_2 + CH_3Br$ (Ber. **16**, 2287).

Paramethylaldehyd $(CH_2O)_3$, **Trioxymethylen** entsteht auch direct durch Einwirkung von Silberoxyd oder Silberoxalat auf Methylenjodid, ferner beim Erhitzen von Methylendiacetylester $CH_2(O.C_2H_3O)_2$ mit Wasser auf 100°. Man gewinnt es am besten durch Destillation von Glycolsäure oder diglycolsaurem Kalk mit wenig conc. Schwefelsäure (Ann. **138**, 43). Es bildet eine weisse, krystallinische Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und beim Erhitzen stechend riecht; schmilzt bei 152° und sublimirt schon unter 100°. Die Dämpfe entsprechen ihrer Dichte nach der Formel CH_2O; beim Abkühlen condensiren sie sich wieder zu festem Trioxymethylen. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 130° wird Trioxymethylen in Oxymethylen CH_2O verwandelt.

Leitet man in die wässerige Lösung von CH_2O, oder über $(CH_2O)_3$ Schwefelwasserstoff, so entsteht Methylthioaldehyd oder Trithiomethylen $(CH_2S)_3$. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Schwefelkohlenstoff, und beim Erwärmen von CH_2J_2 mit alkoholischem Schwefelkalium. Das Trithiomethylen ist ein lauchartig riechender Körper, der in Wasser unlöslich, aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, die bei 216° schmelzen und leicht sublimiren. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_3H_6S_3$, woraus man schliesst, dass auch dem festen Paramethaldehyd die verdreifachte Formel $C_3H_6O_3$ zukommt. Bei Erhitzen mit Silbersulfat auf 170° wird das Trithiomethylen in Trioxymethylen umgewandelt.

2) **Aethylaldehyd** $C_2H_4O = CH_3.CHO$, **Acetaldehyd**, nach den oben erwähnten allgemeinen Methoden entstehend, wird gewöhnlich durch Oxydation von Aethylalkohol mittelst Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Der im Handel vorkommende und namentlich zur Darstellung von Anilinfarben angewandte Aldehyd wird aus dem Vorlauf bei der Spiritusrectification (S. 114) gewonnen und entsteht durch Oxydation von Alkohol beim Filtriren über Holzkohle. Theoretisch interessant ist die Bildung von Aldehyd aus Vinylschwefelsäure $SO_4H(C_2H_3)$ beim Kochen mit Wasser (verg. S. 124).

Zur Darstellung von Aethylaldehyd übergiesst man in einem Kolben 3 Th. Kaliumbichromat (in kleinen Stücken) mit 12 Th.

Wasser, fügt allmählich unter Kühlung ein Gemenge von 4 Th. conc. Schwefelsäure und 3 Th. Alkohol (90 %) hinzu und erwärmt das Gemenge langsam im Wasserbade; die entweichenden Dämpfe werden in einer Vorlage condensirt. Das erhaltene Destillat, ein Gemenge von Alkohol, Aldehyd und Acetal, wird dann auf 50° erwärmt, die entweichenden Aldehyddämpfe in Aether geleitet und die Lösung mit trockenem NH_3 gesättigt, wodurch Aldehydammoniak $C_2H_4O.NH_3$ krystallinisch ausgeschieden wird. Aus letzterem erhält man reinen Aldehyd durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure; zur Entwässerung leitet man die Aldehyddämpfe über erwärmtes Chlorcalcium.

Aethylaldehyd ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 20,8° siedet; sp. Gew. 0,8009 bei 0°. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol. An der Luft oxydirt er sich langsam zu Essigsäure. Aus der ammoniakalischen Silberlösung scheidet er sogleich metallisches Silber aus, das sich als Metallspiegel absetzt. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in Aethylalkohol übergeführt. PCl_5 und PBr_5 bilden $CH_3.CHCl_2$ resp. $CH_3.CHBr_2$ (S. 85).

Aethylaldoxim $CH_3.CH{:}N.OH$, Isonitrosoaethan, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylaldehyd entstehend (S. 188), bildet eine bei 115° siedende Flüssigkeit, von Aldehyd-artigem Geruch, die mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist.

Leitet man durch die aetherische Lösung von Aldehyd trockenes Ammoniak, so scheidet sich Aldehydammoniak $C_2H_4O.NH_3$ aus (v. S. 186); es ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol, und krystallisirt in grossen glänzenden Rhomboëdern, die bei 70—80° schmelzen und in der Barometerleere unzersetzt in Dampf übergehen. Beim Schütteln von Aldehyd mit wässerigen Lösungen von sauren schwefligsauren Alkalien scheiden sich krystallinische Verbindungen aus, wie $CH_3.CHO.HSO_3K$ (v. S. 186), welche beim Erwärmen mit Säuren in ihre Componenten zerfallen.

Mit wasserfreier Blausäure verbindet sich Aldehyd zu Cyanwasserstoff-aldehyd $CH_3.CH(OH)CN$ (v. S. 186), einer in Wasser und Alkohol leicht löslichen Flüssigkeit, die gegen 183° unter geringer Zersetzung siedet. Durch Alkalien wird es in seine Componenten gespalten, während bei der Einwirkung von conc. Salzsäure Milchsäure gebildet wird.

Polymere Aldehyde. Durch geringe Mengen von Säuren (HCl, SO_2) oder Salzen (namentlich $ZnCl_2$) verwandelt sich Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in **Paraldehyd** $(C_2H_4O)_3$ (v. S. 187); besonders schnell erfolgt die Umwandlung (unter Erwärmung und Contraction), wenn man zu Aldehyd einen Tropfen Schwefelsäure hinzufügt. Der Paraldehyd ist eine farblose bei 124° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,9943 bei 20°. Er löst sich in etwa 12 Volum Wasser, und zwar in der Kälte leichter als in der Wärme, was auf die Bildung eines Hydrates hinweist. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_6H_{12}O_3$. Destillirt man den Paraldehyd mit etwas Schwefelsäure, so geht gewöhnlicher Aldehyd über.

Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$ bildet sich bei Einwirkung derselben Reagentien auf gew. Aldehyd bei Temperaturen unter 0°. Er ist ein weisser krystallinischer Körper, der in Wasser unlöslich ist, in heissem Alkohol und Aether aber sich leicht löst. Beim Erhitzen sublimirt er, ohne vorher zu schmelzen, bei 112—115°, unter theilweiser Zersetzung in gew. Aldehyd; erhitzt man ihn im zugeschmolzenen Rohr, so ist die Umwandlung eine vollständige.

Auch durch viele Reagentien werden Meta- und Paraldehyd in gew. Aethylaldehyd, resp. dessen Derivate umgewandelt; so entsteht mit PCl_5 Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$. Beide verbinden sich nicht mit NH_3 oder Alkalibisulfiten, reduciren nicht Silberlösung und geben mit Hydroxylamin nicht Aldoxim (s. S. 188). Durch Natrium wird Paraldehyd auch in der Hitze nicht angegriffen. Alles dies spricht dafür, dass in den polymeren Aldehyden die Aldehydradicale durch Sauerstoff verkettet sind (s. S. 187), ähnlich wie in den Aethern die Alkyle. Auch aus ihrem Lichtbrechungsvermögen (S. 45) und ihrem specif. Volum (S. 39) ergiebt sich, dass in ihnen die O-Atome einwerthig an Kohlenstoff gebunden sind.

Condensationsprodukte. Erhitzt man Aethylaldehyd mit etwas Zinkchlorid, so geht er unter Abspaltung von Wasser in Crotonaldehyd über:

$$\underbrace{CH_3.CHO + CH_3.CHO}_{\text{2 Molec. Aldehyd}} = \underbrace{CH_3.CH{:}CH.CHO}_{\text{Crotonaldehyd.}} + H_2O$$

Lässt man Aldehyd längere Zeit mit verdünnter Salzsäure stehen, so entsteht zunächst das sog. Aldol (s. dieses):

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = \underbrace{CH_3.CH(OH).CH_2.CHO}_{\text{Aldol}},$$

welches beim Erhitzen mit Zinkchlorid Wasser abspaltet und ebenfalls Crotonaldehyd bildet:

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CHO = CH_3.CH{:}CH.CHO + H_2O.$$

In analoger Weise entsteht aus Aldehyd beim Einleiten von Chlor in der Kälte Chlorcrotonaldehyd $CH_3.CH:CCl_2.CHO$ und Trichlorbutylaldehyd $C_4H_5Cl_3O$ (S. 194), ferner durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) Butylenglycol $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$.

Aehnlich dem Zinkchlorid und der Salzsäure wirken in dieser Art condensirend auch Schwefelsäure und Natriumacetatlösung (Ber. **16**, 786), ferner Alkalien, wie Natronlauge und Barytwasser.

Eine derartige Vereinigung von zwei oder mehreren Molecülen durch Bindung von Kohlenstoffatomen, mit oder ohne Austritt von Wasser, zu complicirten Kohlenstoffketten bezeichnet man gewöhnlich als *Condensation* und unterscheidet die *Aldolcondensation* von der unter Wasseraustritt erfolgenden eigentlichen *Aldehydcondensation*.

Bei den höheren Aldehyden (wie auch Ketonen) findet die Condensation in der Weise statt, dass der Aldehydsauerstoff sich mit dem Wasserstoff einer CH_2-Gruppe verbindet. So entsteht aus Propylaldehyd Methylaethylacroleïn:

$$C_2H_5.CHO + CH_2\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CHO\end{matrix} = C_2H_5.CH:C(CH_3).CHO + H_2O.$$

In ganz analoger Weise wirken die Aldehyde auch auf Malonsäureester $CH_2(CO_2.R)_2$, Acetessigester und analoge Verbindungen ein (Ann. **218**, 121).

Eine andere, sehr bemerkenswerthe Condensation erleiden die Aldehyde durch Einwirkung von Ammoniak (beim Erhitzen der Aldehydammoniake) wobei stickstoffhaltige Basen (Pyridinbasen) gebildet werden (s. S. 194).

Substituirte Aldehyde. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylaldehyd oder Aethylalkohol, indem letzterer zugleich zu Aldehyd oxydirt wird; indessen kann nur das Endprodukt der Chlorirung, der Trichloraldehyd, auf diese Weise in reinem Zustande gewonnen werden.

Monochloraldehyd $CH_2Cl.CHO$, in reinem Zustande durch Destillation von Monochloracetal $CH_2Cl.CH(O.C_2H_5)_2$ mit wasserfreier Oxalsäure erhalten, bildet eine bei 85° siedende Flüssigkeit, die sich leicht zu einer weissen Masse polymerisirt (Ber. **15**, 2245). Durch Oxydation bildet er Monochloressigsäure; mit CNH und Salzsäure entsteht β-Chlormilchsäure.

Dichloraldehyd $CHCl_2.CHO$ entsteht bei der Destillation von Dichloracetal $CHCl_2.CH(O.C_2H_5)_2$ mit conc. Schwefelsäure und bildet eine bei 88—90° siedende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren in ein festes Polymeres verwandelt. Das dem Chloral-

hydrat entsprechende **Hydrat** $CHCl_2.CHO + H_2O$ schmilzt bei 43°. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet Dichloraldehyd Dichloressigsäure; mit CNH und Salzsäure entsteht Dichlormilchsäure.

Trichloraldehyd $CCl_3.CHO$, **Chloral**, wird am besten durch Einleiten von Chlor in Alkokol und Destilliren des krystallinischen Produktes mit Schwefelsäure erhalten. Eine ölige, scharf riechende Flüssigkeit, die bei 97° siedet; sp. Gew. 1,541 bei 0°. Mit NH_3, CNH, sauren schwefligsauren Alkalien etc. bildet Chloral ganz ähnliche Verbindungen wie gew. Aldehyd und reducirt ebenfalls ammoniakalische Silberlösung. Beim Aufbewahren geht es in ein festes Polymeres über. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet es Trichloressigsäure. Mit wässerigen Alkalien erwärmt, zerfällt es in Chloroform und ameisensaures Salz:

$$CCl_3.CHO + KOH = CCl_3H + CHO.OK.$$

Mit wenig Wasser verbindet sich das Chloral sogleich zu **Chloralhydrat** $C_2HCl_3O.H_2O = CCl_3.CH\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$, das grosse monokline Krystalle bildet, die bei 57° schmelzen und bei 96—98° destilliren; die Dämpfe sind in Chloral und Wasser dissociirt. Es löst sich leicht in Wasser, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und scharfen kratzenden Geschmack, und wirkt bei innerem Gebrauch schlaferregend. Beim Mengen mit conc. Schwefelsäure wird das Hydrat wieder in Wasser und Chloral zersetzt.

Mit Alkohol verbindet sich Chloral zu **Chloral-alkoholat** $CCl_3.CH\begin{smallmatrix}O.C_2H_5\\OH\end{smallmatrix}$, einem krystallinischen Körper, der bei 56° schmilzt und bei 114—115° siedet. Mit Acetylchlorid entsteht aus dem Alkoholat der Acetylester $CCl_3.CH\begin{smallmatrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_3O\end{smallmatrix}$, der bei 198° siedet. Conc. Schwefelsäure regenerirt aus dem Alkoholat Chloral.

Mit Essigsäureanhydrid bildet Chloral das Diacetat $CCl_3.CH(O.C_2H_3O)_2$, welches bei 221° siedet. Mit NH_3 verbindet es sich zu Chloralammoniak $CCl_3.CH\begin{smallmatrix}OH\\NH_2\end{smallmatrix}$, das bei 63° schmilzt. Mit wässeriger Blausäure bildet es **Chloral-cyanhydrat** $CCl_3.CH\begin{smallmatrix}OH\\CN\end{smallmatrix}$, ein krystallinischer Körper, der bei 61—62° schmilzt und mit Salzsäure Trichlormilchsäure bildet.

Dibromaldehyd $CHBr_2.CHO$, durch Bromiren von Aldehyd oder

Paraldehyd erhalten, ist eine bei 142⁰ siedende Flüssigkeit. Bei langem Stehen verwandelt er sich in eine feste, polymere Modification. Mit Wasser bildet Dibromaldehyd ein krystallinisches Hydrat. Mit CNH verbindet er sich zu $CHBr_2.CH\langle^{CN}_{OH}$, aus welchem Dibrommilchsäure erhalten wird.

Tribromaldehyd $CBr_3.CHO$, Bromal, ist dem Chloral ganz ähnlich. Es siedet bei 172—173⁰ und bildet mit Wasser ein festes Hydrat, das bei 53⁰ schmilzt. Das Alkoholat schmilzt bei 44⁰ und zerfällt bei 100⁰ Beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt sich das Bromal in Bromoform und ameisensaures Salz. Mit CNH bildet es das Cyanid $CBr_3.CH\langle^{OH}_{CN}$, aus welchem durch Salzsäure Tribrommilchsäure entsteht.

Schwefelverbindungen. Leitet man durch wässerige Aldehydlösung Schwefelwasserstoff, so entsteht ein widrig riechendes Oel, eine Verbindung von Thioaldehyd mit Aldehyd, aus welcher zwei isomere **Trithioaldehyde** $(C_2H_4S)_3$ erhalten worden sind (Ber. 11, 2205).

Leitet man H_2S durch die wässerige Lösung von Aldehydammoniak, so scheidet sich **Thialdin** $C_6H_{13}NS_2$ aus, welches grosse farblose Krystalle bildet und bei 43⁰ schmilzt. Es reagirt neutral, vereinigt sich aber mit Säuren zu Salzen.

---

3) **Propylaldehyd** $C_3H_6O = C_2H_5.CHO$, aus normalem Propylalkohol, oder durch Destillation von propionsaurem und ameisensaurem Kalk entstehend, ist dem Aethylaldehyd ganz ähnlich, siedet bei 49⁰ und hat das sp. Gew. 0,8066 bei 20⁰. Er löst sich in 5 Vol. Wasser von 20⁰. Mit PCl_5 bildet er $C_2H_5.CHCl_2$.

Das durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehende Propylaldoxim $C_2H_5.CH{:}N.OH$ (s. S. 188) siedet bei 131⁰.

β-Chlorpropylaldehyd $CH_2Cl.CH_2.CHO$, durch Addition von HCl zu Acroleïn entstehend, schmilzt bei 35⁰ und zerfällt beim Destilliren wieder in Acroleïn und HCl. Mit Salpetersäure oxydirt bildet er β-Chlorpropionsäure.

4) Butylaldehyde $C_4H_8O = C_3H_7.CHO$. Den zwei primären Butylalkoholen entsprechend, existiren zwei isomere Butylaldehyde.

1) **Normaler Butylaldehyd** $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$, aus normalem Butylalkohol und aus normaler Buttersäure entstehend, bildet eine gegen 75⁰ siedende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 0,8170 bei 20⁰. Löst sich in 27 Th. Wasser

und oxydirt sich leicht zu Buttersäure. Mit alkoh. Ammoniak erhitzt bildet er eine dem Coniin $C_8H_{17}N$ ähnliche, Paraconiin genannte Base $C_8H_{15}N$, die gegen 170° siedet. Das aus Isobutylaldehyd entstehende isomere Paraconiin siedet bei 146°.

β-Chlorbutylaldehyd $CH_3.CHCl.CH_2.CHO$ entsteht aus Crotonaldehyd $CH_3.CH:CH.CHO$ durch Addition von HCl und bildet bei 96° schmelzende Nadeln. Durch Salpetersäure wird er zu β-Chlorbuttersäure oxydirt.

Trichlorbutylaldehyd $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$, Butylchloral, früher für Crotonchloral $C_4H_3Cl_3O$ gehalten, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Aethylaldehyd oder Paraldehyd, indem zunächst Chlorcrotonaldehyd $CH_3.CH:CCl.COH$ (S. 197) gebildet wird, welches sich weiter mit Cl_2 zu sog. Butylchloral verbindet (Ann. **219**, 374). Das Butylchloral bildet ähnlich dem gew. Chloral eine schwere ölige Flüssigkeit, die bei 163—165° siedet und sich mit Wasser zu dem Hydrate $C_4H_5Cl_3O + H_2O$ verbindet; letzteres krystallisirt in Blättchen, die bei 78° schmelzen. Durch Alkalien wird das Butylchloral in Ameisensäure, KCl und das Dichlorpropylen $CH_3.CCl:CHCl$ zerlegt. Mit Salpetersäure oxydirt giebt Butylchloral eine Trichlorbuttersäure.

2) **Isobutylaldehyd** $(CH_3)_2CH.CHO$, aus Gährungsbutylalkohol und aus isobuttersaurem Calcium, hat das sp. Gew. 0,7898 bei 20° und siedet bei 63°. Er löst sich in 9 Vol. Wasser von 20°. Durch wenig conc. Schwefelsäure verwandelt er sich in **Parisobutylaldehyd** $(C_4H_8O)_3$. der in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 60° schmilzt und bei 194° siedet.

5) Amylaldehyde $C_5H_{10}O = C_4H_9.CHO$, Valeraldehyde. Von den vier möglichen Isomeren sind zwei bekannt:

Normalamylaldehyd $CH_3.(CH_2)_3.CHO$, aus normaler Valeriansäure, siedet bei 102°. **Isoamylaldehyd** $(CH_3)_2CH.CH_2.CHO$, aus Gährungsamylalkohol und Isovaleriansäure, ist eine obstartig riechende Flüssigkeit, die bei 92° siedet und sich leicht polymerisirt. Durch Oxydation bildet er Isovaleriansäure. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° entstehen zwei basische Körper, Valeridin $C_{10}H_{19}N$ und Valeritrin $C_{15}H_{27}N$, das gegen 250° siedet.

Normalhexylaldehyd $C_6H_{12}O = C_5H_{11}.CHO$, **Capronaldehyd**, aus Capronsäure, siedet bei 128°. **Normalheptylaldehyd** $C_7H_{14}O$, **Oenanthaldehyd** oder **Oenanthol**, entsteht neben Undecylensäure bei der Destillation von Ricinusöl, am besten im luftverdünnten Raum. Eine stark riechende Flüssigkeit, die bei 153—154° siedet. Giebt durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 : 2 Vol. Wasser) Normalheptylsäure $C_7H_{14}O_2$.

Die höheren Aldehyde werden am besten durch Destillation der Barynmsalze der entsprechenden Fettsäuren mit Bariumformiat (Ber. **16**, 1716) im luftverdünnten Raum gewonnen. Entsprechend den Fettsäuren, besitzen sie alle die normale Structur. Sie sieden unzersetzt nur im luftverdünnten Raum.

Decylaldehyd $C_{10}H_{20}O$, **Caprinaldehyd**, aus Caprinsäure, siedet unter 15 mm. Druck bei 106°.

Dodecylaldehyd $C_{12}H_{24}O$, **Laurinaldehyd**, aus Laurinsäure, krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 44,5° und siedet bei 142° (bei 22 mm.).

Tetradecylaldehyd $C_{14}H_{28}O$, **Myristinaldehyd**, aus Myristinsäure, schmilzt bei 52.5° und siedet bei 168° (bei 22 mm.).

Hexadecylaldehyd $C_{16}H_{32}O$, **Palmitinaldehyd**, aus Palmitinsäure, schmilzt bei 58,5 und siedet bei 192° (bei 22 mm.).

Octodecylaldehyd $C_{18}H_{36}O$, **Stearinaldehyd**, bildet bläulich schimmernde Blättchen, schmilzt bei 63,5° und siedet bei 192° (bei 22 mm.).

2. Ungesättigte Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$.

Sie stehen in ganz derselben Beziehung zu den Alkoholen der Allylreihe $C_nH_{2n}O$, wie die eben betrachteten Aldehyde zu den Grenzalkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Als ungesättigte Verbindungen vermögen sie direct zwei Affinitäten zu binden.

Das niedrigste Glied dieser Reihe ist

Allylaldehyd $C_3H_4O = CH_2{:}CH.CHO$ oder **Acroleïn**. Es entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol und bei der Destillation von Glycerin oder Fetten:

$$\underset{\text{Glycerin.}}{C_3H_5(OH)_3} = C_3H_4O + 2H_2O$$

Man destillirt 1 Th. Glycerin mit 2 Th. saurem schwefelsaurem Kalium. Das Destillat wird nochmals über Bleioxyd destillirt (Ann. Suppl. **3**, 180).

Das Acroleïn ist eine farblose, bewegliche, bei 52° siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,8410 bei 20°, die sehr stark riecht und die Schleimhäute angreift; der Geruch von angebranntem Fett rührt von Acroleïn her. Löst sich in 2—3 Th. Wasser. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und oxydirt sich an der Luft zu Acrylsäure. Mit primären Alkalisulfiten geht es keine Verbindung ein. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in Allylalkohol.

Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht aus Acroleïn das Dichlorpylen $CH_2{:}CH.CHCl_2$, eine bei 84° siedende Flüssigkeit. Mit HCl verbindet es sich zu β-Chlorpropylaldehyd (S. 194). Mit Brom

vereinigt es sich zu dem Dibromide $CH_2Br.CHBr.CHO$, welches mit Salpetersäure oxydirt β-Dibrompropionsäure bildet.

Beim Aufbewahren verwandelt sich das Acroleïn in eine amorphe weisse Masse (Disacryl). Erwärmt man die Verbindung von Acroleïn mit HCl (s. oben), mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat, so entsteht Metacroleïn, dessen Dampfdichte im Vacuum der Formel $(C_3H_4O)_3$ entspricht. Es krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 45—46° und wird bei 160° dissociirt.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acroleïn entsteht sog. Acroleïnammoniak $C_6H_9NO + \frac{1}{2}H_2O$:

$$2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O.$$

Eine gelbliche, beim Trocknen sich bräunende Masse, die mit Säuren amorphe Salze bildet. Beim Destilliren giebt es Picolin C_6H_7N = Methylpyridin $C_5H_4N.CH_3$.

Crotonaldehyd $C_4H_6O = CH_3.CH:CH.CHO$ entsteht durch Condensation von Aethylaldehyd (s. S. 191) beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser und Zinkchlorid, oder mit Natriumacetatlösung auf 100° (Ber. 14, 514 u. 516):

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH:CH.CHO + H_2O.$$

In ähnlicher Weise entsteht er aus Bromaethylen $CH_2:CHBr$ beim Kochen der Lösung in Schwefelsäure mit Wasser (v. S. 124). Der Crotonaldehyd bildet eine stechend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,033 bei 0°, die bei 104—105° siedet. An der Luft oxydirt er sich zu Crotonsäure und reducirt Silberoxyd. Mit HCl verbindet er sich zu β-Chlorbutylaldehyd (S. 195); beim Stehen mit Salzsäure verbindet er sich mit Wasser zu Aldol. Durch Eisen und Essigsäure entstehen Crotonalkohol, Butylaldehyd und Butylalkohol.

α-Chlorcrotonaldehyd $CH_3.CH:CCl.CHO$, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Butylchlorals entstehend und durch Condensation von Aldehyd mit Monochloraldehyd erhalten, ist ein stechend riechendes Oel, das gegen 150° siedet. Er verbindet sich direct mit 2 Atomen Chlor zu Butylchloral (s. S. 195).

Erhitzt man die alkoholische Lösung von Aethylaldehydammoniak auf 120°, so bildet sich **Crotonal-ammoniak** $C_8H_{13}NO$ (**Oxtetraldin**), welches zum Crotonaldehyd in derselben Beziehung steht, wie Acroleïnammoniak zum Acroleïn. Eine braune amorphe Masse, welche mit Säuren amorphe Salze bildet. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Wasser und in Collidin $C_8H_{11}N$ = Trimethylpyridin $C_5H_2N(CH_3)_3$.

Methyl-aethylacroleïn $C_2H_5.CH:C(CH_3).CHO$, durch Condensation von Propylaldehyd entstehend (S. 192), siedet bei 137°.

Ketone.

Die Ketone, welche durch die an zwei Alkyle gebundene Gruppe CO charakterisirt sind, zeigen mit den Aldehyden manche Analogien, denen ähnliche Bildungsweisen entsprechen (v. S. 182); ausserdem werden sie noch nach folgenden specifischen Methoden gebildet:

1) Durch Einwirkung der Zinkalkyle (1 Molecül) auf die Chloride der Säureradicale (2 Mol.):

$$\underset{\text{Propionylchlorid}}{2C_2H_5.COCl} + Zn(CH_3)_2 = \underset{\text{Methylaethylketon}}{2C_2H_5.CO.CH_3} + ZnCl_2$$

$$2C_2H_5.COCl + Zn(C_2H_5)_2 = \underset{\text{Diaethylketon.}}{2C_2H_5.CO.C_2H_5} + ZnCl_2$$

Man fügt zu dem mit Eis gekühlten Zinkalkyl (1 Mol.) anfangs tropfenweise, dann rasch 2 Mol. des Säurechlorides und zersetzt das Produkt sogleich mit einer grössern Menge Wasser. Die Reaction verläuft in ähnlicher Weise wie die Bildung der tertiären Alkohole (S. 108). Es entsteht zunächst dasselbe Zwischenprodukt:

$$CH_3.COCl + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3.C\begin{cases}C_2H_5\\O.Zn.C_2H_5\\Cl\end{cases},$$

welches mit einem zweiten Molecül des Säurechlorides das Keton bildet:

$$CH_3.C\begin{cases}C_2H_5\\O.Zn.C_2H_5\\Cl\end{cases} + CH_3.COCl = 2CH_3.CO.C_2H_5 + ZnCl_2.$$

In manchen Fällen, namentlich bei der Bereitung der Pinacoline, ist es jedoch vortheilhafter die doppelte Menge des Zinkalkyles (1 Mol. auf 1 Mol. Säurechlorid) anzuwenden, welches nur als Verdünnungsmittel dient (Ann. 188, 144); hierbei bildet das Zwischenprodukt mit Wasser das Keton, unter gleichzeitiger Entwickelung von Aethanen. Die wässerige Lösung wird destillirt und aus dem Destillat das Keton durch Soda abgeschieden.

2) Durch Oxydation der Säuren der Milchsäurereihe mit secundären Alkylen mittelst Kaliumchromat und verdünnter Schwefelsäure (v. S. 184):

$$\underset{\text{Oxyisobuttersäure}}{(CH_3)_2C(OH).CO_2H} + O = \underset{\text{Dimetylketon.}}{(CH_3)_2CO} + CO_2 + H_2O$$

3) Durch Zersetzung der Acetessigsäuren und ihrer Ester (s. diese):

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.CH_3 + CO_2 + C_2H_5.OH.$$

Ferner bilden sich die Ketone bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker und vielen anderen Kohlenstoffverbindungen.

Die Ketone sind meist flüchtige, in Wasser unlösliche, aetherisch riechende Flüssigkeiten. Sie vermögen nicht ammoniakalische Silberlösung zu reduciren. Mit den primären Alkalisulfiten bilden sie, ähnlich den Aldehyden, krystallinische Verbindungen; es scheint aber, dass von den höheren Ketonen nur diejenigen hierzu leicht befähigt sind, in denen die Gruppe CO mit einer Methylgruppe verbunden ist. Durch Kochen mit kohlensauren Alkalien wird aus diesen Verbindungen wieder das Keton abgeschieden (S. 184). Es dienen daher diese Reactionen zur Abscheidung und Reinigung der Ketone.

Bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) gehen die Ketone in secundäre Alkohole über:

$$(CH_3)_2CO + H_2 = (CH_3)_2CH.OH.$$

Zugleich findet hierbei, ähnlich wie bei den Aldehyden (S. 191), eine Condensation der Ketonmolecüle statt, unter Bildung von zweiwerthigen Alkoholen:

$$2(CH_3)_2CO + H_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C.OH \\ | \\ (CH_3)_2C.OH \end{matrix}$$

welche Pinakone genannt werden. Dieselben erleiden beim Erwärmen mit Säuren eine eigenthümliche Atomumlagerung und werden in Ketone übergeführt:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C.OH \\ | \\ (CH_3)_2C.OH \end{matrix} = \begin{matrix} (CH_3)_3C \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + H_2O$$

Tertiärbutyl-methylketon.

Solche, eine tertiäre Alkylgruppe enthaltende Ketone werden Pinacoline genannt und können synthetisch durch Einwirkung von Zinkalkylen auf die Chloride solcher Fettsäuren, welche tertiäre Alkyle enthalten, gewonnen werden:

$$\underset{\text{Trimethylessigsäure-chlorid}}{(CH_3)_3C.COCl} \text{ giebt } \underset{\text{Pinacolin.}}{(CH_3)_3C.CO.CH_3}$$

Mit CNH verbinden sich die Ketone, ähnlich den Aldehyden, zu Oxycyaniden, wie $(CH_3)_2C(OH).CN$ (? s. Ber. 15, 2306), aus welchen die entsprechenden Oxysäuren erhalten werden können (v. S. 186). In analoger Weise verbindet sich Aceton mit Chloroform bei Gegenwart von Aetznatron zu Acetonchloroform $(CH_3)_2C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CCl_3 \end{matrix}$, das ebenfalls in die entsprechende Oxysäure übergeführt werden kann (Ber. 15, 2305).

Mit Hydroxylamin bilden alle Ketone (ähnlich den Aldehyden, S. 188) Oximid- oder Isonitrosoverbindungen, welche Acetoxime genannt werden (s. S. 202):

$$(CH_3)_2CO + H_2N.OH = (CH_3)_2C{:}N.OH + H_2O.$$

Aehnlich den Ketonen **reagiren mit Hydroxylamin** alle Körper, welche die Ketongruppe CO (oder die Aldehydgruppe) enthalten, so die Ketonsäuren und Ketonalkohole; ferner auch einige Säureanhydride, wie Phtalsäureanhydrid (Ber. **16**, 1780), nicht aber die Lactone und Alkylenoxyde. Die Diketone, wie Glyoxal CHO.CHO, vermögen zweimal mit Hydroxylamin zu reagiren, unter Bildung von Körpern, die Acetoximsäuren oder Glyoxime genannt werden (s S. 203 u. Ber. **16**, 506). Noch leichter als mit Hydroxylamin reagiren die Ketone mit den Hydrazinen unter Bildung krystallinischer Verbindungen (Ber. **16**, 661, **17**, 576).

Die Ketone sind einer directen Oxydation nicht fähig; kocht man sie mit dem Gemenge von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, so erleiden sie eine Zersetzung, in der Art, dass die Gruppe CO in Verbindung mit dem niederen Alkyl sich abspaltet und eine Säure bildet. Ist nun das andere, höhere Alkyl ein primäres, so wird es ebenfalls zu einer Säure oxydirt:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_3.CH_2.CH_2 \nearrow \end{matrix} CO + 3O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} + \underset{\text{Propionsäure.}}{CH_3.CH_2.CO.OH}$$

Methylpropylketon

Ist aber das höhere Radical ein secundäres, so bildet es zunächst ein Keton, welches dann weiter gespalten werden kann:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ (CH_3)_2CH \nearrow \end{matrix} CO + 2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} + \underset{\text{Aceton.}}{(CH_3)_2CO}$$

Methyl-isopropylketon

Wenn die CO-Gruppe an C-Atome gebunden ist, die die gleiche Anzahl Wasserstoffatome enthalten, so bleibt sie bei der Spaltung mit dem höheren Alkyl verbunden (Ber. **15**, 1194).

Die Oxydation der Ketone wird in der Weise ausgeführt, dass man das Gemenge von 1 Mol. des Ketons mit 1 Mol. $Cr_2O_7K_2$ und 4 Mol SO_4H_2, die mit 5–10 Th. Wasser verdünnt ist, in einem mit einer aufrechten Glasröhre versehenen Kolben erwärmt, bis die Mischung die rein grüne Farbe des Chromsulfats angenommen hat (vergl. Ann. **190**, 349):

$$Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 = (SO_4)_3Cr_2 + SO_4K_2 + 4H_2O + 3O.$$

Die gebildeten Säuren werden alsdann mit Wasser abdestillirt.

Eine ganz gleiche Spaltung erleiden die Ketone auch durch Oxydation mit freier Chromsäure, Kaliumpermanganat, PbO_2 etc. (Ann. **186**, 257).

Dimethylketon $C_3H_6O = (CH_3)_2CO$, **Aceton.** Ausser nach den allgemeinen Bildungsmethoden, entsteht das Aceton auch durch Erhitzen von Chlor- und Bromacetol (S. 87) mit Wasser auf 160—180°:

$$CH_3.CCl_2.CH_3 + H_2O = CH_3.CO.CH_3 + 2HCl.$$

Ferner bei der trockenen Destillation von Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Holz; es findet sich daher im rohen Holzgeist (s. S. 113). Man gewinnt es gewöhnlich durch Destillation von essigsaurem Kalk (s. S. 183).

Theoretisch interessant ist seine Bildung aus β-Chlor- und Brom-propylen $CH_3.CBr:CH_2$ beim Erhitzen mit Wasser auf 200° oder durch Lösen in Schwefelsäure und Kochen mit Wasser (desgleichen aus Propylenchlorid), indem hierbei die Entstehung eines Alkohols $CH_3.C(OH):CH_2$ zu erwarten wäre; es findet jedoch durch Atomumlagerung Acetonbildung statt (vergl. S. 124). In ähnlicher Weise entsteht Aceton auch aus Allylen $CH_3.C:CH$ durch Einwirkung von Schwefelsäure oder $HgBr_2$ bei Gegenwart von Wasser (s. S. 72).

Das Aceton ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,7920 bei 20°, die bei 56,5° siedet. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; aus der wässerigen Lösung kann es durch Calciumchlorid oder andere Salze wieder abgeschieden werden. Die Verbindung mit primärem Natriumsulfit krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in perlmutterglänzenden Schuppen, die in Wasser leicht löslich sind, aber durch überschüssiges Natriumsulfit oder Alkohol aus der Lösung abgeschieden werden. Durch Natriumamalgam wird Aceton in wässeriger Lösung in Isopropylalkohol verwandelt. Mit der Chromsäuremischung oxydirt (S. 200) zerfällt es in Essigsäure und Ameisensäure, welche grösstentheils weiter zu CO_2 und Wasser oxydirt wird:

$$CH_3.CO.CH_3 + 3O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CHO.OH}$$

Eine analoge Zersetzung erleiden die Ketone beim Ueberleiten der Dämpfe über erhitzten Natronkalk.

Fügt man zu einer wässerigen Acetonlösung etwas Kalilauge und Jodlösung, so entsteht Jodoform (S. 89), — eine Reaction, die zum Nachweis von Aceton auch bei Gegenwart von Alkohol dient (Ber. **13**, 1004). Aehnlich reagiren alle Ketone, welche die Gruppe $CO.CH_3$ enthalten (Ber. **14**, 1948).

Durch PCl_5 entsteht aus Aceton Chloracetol, durch PBr_5 Bromacetol (S. 87).

Substitutionsprodukte des Acetons entstehen durch directe Chlorirung oder Bromirung des Acetons, wie auch nach verschiedenen anderen Bildungsweisen.

Monochloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ entsteht beim Einleiten von Chlor in kaltes Aceton und bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monochlor- oder Monobrompropylen:

$$CH_3.CBr:CH_2 + ClOH = CH_3.CO.CH_2Cl + HBr.$$

Eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 119° siedet; ihre Dämpfe reizen stark zu Thränen. **Monobromaceton** $CH_3.CO.CH_2Br$ zersetzt sich beim Destilliren.

Dichloracetone $C_3H_4Cl_2O$ sind zwei möglich:

α) $CH_3.CO.CHCl_2$ und β) $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$.

Das erstere entsteht durch Chloriren von Aceton beim Erwärmen und wird aus Dichloracetessigester durch Kochen mit Salzsäure gewonnen (Ber. 15, 1164). Es bildet eine ölige Flüssigkeit, die bei 120° siedet, vom sp. Gew. 1,236 bei 21°. Das β-Dichloraceton wird durch Oxydation des Dichlorhydrins $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ (vergl. Glycerin) mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure erhalten (Ber. 13, 1701). Es bildet rhombische Tafeln, die bei 45° schmelzen und bei 172—174° sieden.

Aehnliche Substitutionsproducte bildet auch Brom.

β-Dijodaceton $CH_2J.CO.CH_2J$ entsteht durch Einwirkung von Chlorjod auf Aceton, schmilzt bei 62°, zersetzt sich gegen 120°.

Hydroxylamin- oder Oximidderivate (S. 93 u. 200).

Acetoxim $(CH_3)_2C:N.OH$, Dimethylacetoxim, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aceton entstehend (S. 200), ist ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, der bei 60° schmilzt und bei 135° siedet. Beim Kochen mit Säuren wird er in Aceton und Hydroxylamin gespalten.

Sein Hydroxylwasserstoff kann bei der Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden durch Säureradicale ersetzt werden. Mittelst Natriumalkoholat entsteht die Na-Verbindung, welche mit Alkylhaloïden Alkylaether $(CH_3)_2C:N.OR$ bildet; letztere zerfallen beim Kochen mit Säuren in Aceton und alkylirte Hydroxylamine $NH_2.OR$ (Ber. 16, 170). Die höheren Acetoxime zeigen ein ganz analoges Verhalten.

Isonitrosoaceton $CH_3.CO.CH:N.OH$. In ähnlicher Weise wie das Aceton aus dem Acetessigester (S. 199), entsteht aus der Isonitrosoverbindung des letzteren Isonitrosoaceton (Ber. 15, 1326). Die freie Acetessigsäure wird durch salpetrige Säure direct in Isonitrosoaceton und CO_2 zerlegt:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2H + ON.OH = CH_3.CO.CH(N.OH) + CO_2 + H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen aus den monoalkylirten Acetessigsäuren und ihren Estern direct die Isonitrosoverbindungen der höheren Acetone:

$$CH_3.CO.CH\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + NO.OH = CH_3.CO.C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown\!\!\diagdown N.OH\end{matrix} + CO_2 + H_2O,$$

während die dialkylirten Acetessigsäuren nicht reagiren (Ber. 15, 3067).

Die Isonitroso-acetone sind farblose krystallinische Körper, in Alkoholaether und Chloroform leicht, in Wasser meist schwerer löslich. Sie lösen sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe und geben mit Phenol und Schwefelsäure eine gelbe Färbung, nicht aber die Nitrosoreaction (s. S. 94). Beim Kochen mit conc. Salzsäure spalten sie Hydroxylamin ab.

Das Isonitrosoaceton $CH_3.CO.CH(N.OH)$ ist auch in Wasser leicht löslich, krystallisirt in silberglänzenden Blättchen oder Prismen, schmilzt bei 65° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; mit Wasserdampf ist es flüchtig.

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Benzylchlorid entsteht der Benzylaether, welcher isomer ist mit dem aus Benzylacetessigsäure erhaltenen Benzylisonitrosoaceton:

$$CH_3.CO.CH{:}N.O.C_7H_7 \quad \text{und} \quad CH_3.CO.C\begin{matrix}\diagup C_7H_7 \\ \diagdown N.OH\end{matrix}$$

Isonitrosoaceton-benzylaether — Benzyl-isonitrosoaceton.

Es wird hierdurch erwiesen, dass in den Isonitrosoverbindungen die Oximidgruppe N.OH enthalten ist (Ber. 15, 3072). Ueber die Salzbildung der Isonitrosoketone s. Ber. 16, 835

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bilden die Isonitrosoacetone eigenthümliche Basen, Ketine genannt (wie $C_6H_8N_2$ Ketin, $C_8H_{12}N_2$ Dimethylketin); dagegen werden die α-Isonitrososäuren zu Amidosäuren reducirt (Ber. 15, 3073 u. 17, 819).

Durch weitere Einwirkung von Hydroxylamin (oder des HCl-Salzes. Ber. 16, 182) auf Isonitroaceton (oder auf α-Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$) entsteht durch Ersetzung des Ketonsauerstoffs

Acetoximsäure $CH_3.C(N.OH).CH(N.OH)$ oder **Methylglyoxim**,

abgeleitet von dem aus Glyoxal CHO.CHO gebildeten Glyoxim CH(N.OH).CH(N.OH) (s. S. 200). In gleicher Weise entstehen aus den höheren Isonitrosoketonen Dialkylglyoxime, wie $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$ Dimethylglyoxim. Die Glyoxime sind feste krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körper, die unzersetzt sublimiren. Methylglyoxim schmilzt bei 153°; Methylaethylglyoxim bei 170°. Glyoxim und Methylglyoxim reagiren sauer und lösen sich in Alkalien farblos auf, indem der Wasserstoff der CH-Gruppe ersetzt wird. Die Dialkylglyoxime sind dagegen unlöslich in Alkalien und geben keine Salze (Ber. 16, 180, 506 u. 2185).

Condensationsproducte. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (wie Schwefelsäure, Aetzkalk, Zinkchlorid, Salzsäure) wie auch durch Natrium erleidet das Aceton (ähnlich dem Aldehyd, Seite 191), unter Austritt von Wasser, eine Condensation zu complicirteren Molecülen; es entstehen so Mesityloxyd, Phoron und Mesitylen:

$$2C_3H_6O = C_6H_{10}O + H_2O$$
Mesityloxyd

$$3C_3H_6O = C_9H_{14}O + 2H_2O$$
Phoron.

Zur Darstellung von Mesityloxyd und Phoron sättigt man Aceton mit HCl, lässt längere Zeit stehen und behandelt das Product mit wässeriger Kalilauge. Beim Verdünnen mit Wasser wird dann eine ölige Flüssigkeit ausgeschieden, die aus Mesityloxyd und Phoron besteht, welche man durch fractionirte Destillation trennt (Ann. 180, 4).

Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ ist eine bewegliche, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit, die bei 130° siedet. Es verhält sich ähnlich den Ketonen, indem es Wasserstoff addirt, sich mit Natriumbisulfit verbindet und mit PCl_5 das Chlorid $C_6H_{10}Cl_2$ bildet. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird das Mesityloxyd umgekehrt in zwei Molecüle Aceton gespalten. Es verbindet sich direct mit Br_2 und HJ.

Phoron $C_9H_{14}O$ krystallisirt in grossen, gelblichen Prismen, die bei 28° schmelzen und bei 196° sieden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in 3 Mol. Aceton gespalten (als Zwischenproduct tritt Mesityloxyd auf). Mit Brom verbindet sich das Phoron zu einem Tetrabromid, das bei 86° schmilzt.

Die Condensation von Aceton zu Mesityloxyd und Phoron findet in ähnlicher Weise statt, wie die des Aethylaldehyds zu Crotonaldehyd (s. S. 191). Ihre Structur entspricht wahrscheinlich den Formeln (vergl. Ber. 14, 253):

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH.CO.CH_3 \quad \text{und} \quad \begin{matrix}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH\\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH\end{matrix}\!\!>CO$$

Mesityloxyd   Phoron.

Sowohl Mesityloxyd als Phoron bilden mit Hydroxylamin die entsprechenden Acetoxime (Ber. 16, 494).

Destillirt man Aceton mit conc. Schwefelsäure, so entsteht Mesitylen C_9H_{12}:

$$3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O,$$

ein Derivat des Benzols (s. Benzolverbindungen). Auch aus Mesityloxyd und Phoron entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure Mesitylen, wogegen durch Erhitzen von Phoron mit P_2O_5 Pseudocumol erhalten wird. Auch andere Ketone bilden mit Schwefelsäure analoge Derivate des Benzols.

Acetonbasen. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton entstehen durch Condensation von zwei und drei Molecülen Aceton die Basen: **Diacetonamin** und **Triacetonamin**:

$$2C_3H_6O + NH_3 = C_6H_{13}NO + H_2O$$
Diacetonamin

$$3C_3H_6O + NH_3 = C_9H_{17}NO + 2H_2O$$
Triacetonamin.

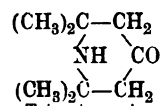
Das **Diacetonamin** bildet eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die beim Destilliren in Mesityloxyd und NH_3 gespalten wird; umgekehrt verbinden sich Mesityloxyd und NH_3 wieder zu Diacetonamin. Es reagirt stark alkalisch und stellt eine Amidbase dar, die mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das HCl-Salz entsteht Diacetonalkohol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO.CH_3$, welcher durch Abspaltung von Wasser Mesityloxyd bildet.

Das **Triacetonamin** krystallisirt wasserfrei in Nadeln, die bei 39,6° schmelzen; mit einem Mol. Wasser bildet es grosse quadratische Tafeln, die bei 58° schmelzen. Es ist eine Imidbase (S. 156), die schwach alkalisch reagirt; bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht die Nitrosoaminverbindung $C_9H_{16}(NO)NO$, die bei 73° schmilzt und mit Natronlauge gekocht Phoron bildet. Durch Salzsäure wird aus der Nitrosoverbindung wieder Triacetonamin regenerirt.

Diacetonamin und Triacetonamin stehen in naher Beziehung zum Mesityloxyd und Phoron (s. S. 204); ihre Structur entspricht wahrscheinlich den Formeln


Diacetonamin

und


Triacetonamin.

Durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung (S. 200) entstehen aus Diacetonamin Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2C(NH_2).CO_2H$ (Propalanin) und Amidoisovaleriansäure $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO_2H$; aus dem Triacetonamin entsteht durch Aufnahme von 2H, indem die CO-Gruppe in CH.OH verwandelt wird, ein Alkamin $C_9H_{19}NO$, das als Tetramethyloxypiperidin aufzufassen ist. Letzteres bildet durch Entziehung von Wasser die Base $C_9H_{17}N$, Triacetonin, welche dem Tropidin $C_8H_{13}N$ nahe steht (Ber. **16**, 1604 u. 2236).

Homologe des Acetons.

Methylaethylketon $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CO = C_4H_8O$ entsteht: durch Oxydation des secundären Butylalkohols (S. 118); durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Acetylchlorid oder von Zinkmethyl auf Propionylchlorid; durch Destillation des Gemenges von propionsaurem und essigsaurem Kalk; durch Oxydation von Methylaethyloxyessigsäure und aus Methylacetessigsäureester (siehe diese). Es ist eine

angenehm riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,812 bei 13°, die bei 81° siedet. Verbindet sich mit den primären Sulfiten. Mit der Chromsäuremischung oxydirt, bildet es 2 Mol. Essigsäure. Sein Acetoxim $CH_3.C(N.OH).C_2H_5$ (S. 202) ist flüssig und siedet bei 153°. Die Isonitrosoverbindung $CH_3.CO.C(N.OH).CH_3$, Isonitrosomethylaceton, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 74° und siedet bei 185°. Das Dimethylglyoxim $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$ (S. 203) bildet farblose Krystalle, die bei raschem Erhitzen schmelzen.

Ketone $C_5H_{10}O$:

$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>CO$	$\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}>CO$	$\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}>CO$
Diaethylketon	Methylpropylketon	Methylisopropylketon
Siedep. 101°	Siedep. 103°	Siedep. 95°.

Dieselben entstehen nach den allgemeinen Bildungsmethoden der Ketone, werden durch Kochen mit der Chromsäuremischung nach den Oxydationsregeln gespalten (S. 200) und zeigen auch sonst alle allgemeinen Reactionen der Ketone.

Das Diaethylketon, auch **Propion** genannt, da es durch Destillation von propionsaurem Kalk erhalten wird, entsteht auch durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumaethyl (S. 174). Im Unterschiede von den beiden Methylpropylketonen bildet es mit den primären Alkalisulfiten keine Verbindungen.

Von den höheren Ketonen seien erwähnt:

Methyl-tertiärbutylketon $C_6H_{12}O = \begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}>CO$, mit der tertiären Butylgruppe $(CH_3)_3C$, **Pinakolin** genannt, entsteht aus dem Pinakon genannten Hexylenglycol durch Erwärmen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure (s. S. 199); ferner durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chlorid der Trimethylessigsäure $(CH_3)_3C.CO_2H$. Es siedet bei 106°; sp. Gew. 0,823 bei 0°. Mit der Chromsäuremischung oxydirt zerfällt es in Essigsäure und Trimethylessigsäure. Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Pinakolylalkohol (S. 122).

Dipropylketon $C_7H_{14}O = (C_3H_7)_2CO$, **Butyron**, ist das Hauptproduct der Destillation von buttersaurem Kalk. Es siedet bei 144° und hat das spec. Gew. 0,82 bei 20°. Durch die Chromsäuremischung wird es in Buttersäure und Propionsäure gespalten.

Methylhexylketon $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}>CO$, **Methyl-oenanthon**, durch Oxydation des entsprechenden Octylalkohols und durch Destillation von oenanthsaurem und essigsaurem Calcium, siedet bei 171°; sp. Gew. 0,818. Zerfällt bei der Oxydation in Essigsäure und Capronsäure.

Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O = \begin{matrix}CH_3\\C_9H_{19}\end{matrix}>CO$, bildet den Hauptbestandtheil des Rautenöls (aus *Ruta graveolens*); durch Schütteln

werden.
it essig-
Oel, das
bei 225°
gonsäure

Baryum-
5, 1710):
21°
28°
4°
9°
3°
8°
2°
55,5°

ettsäuren
Alkylen):

Schmelzpunkte der Ketone.
14,6°
30°
40°
58°
69°
76°
83°
88°

rechenden

rboxyl
cher der
ersetzt
onstituir-
nthalten,

e, durch
d, unter-
etc. oder

$CH_3.CO_2H$	$CH_2\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$	$C_3H_5\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ -CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$
Essigsäure einbasisch	Malonsäure zweibasisch	Tricarballylsäure dreibasisch.

Die einbasischen gesättigten Säuren können als Verbindungen der Carboxylgruppe mit den Alkoholradicalen aufgefasst werden und werden gewöhnlich als Fettsäuren bezeichnet. Durch Austritt von 2 und 4 Atomen Wasserstoff deriviren von ihnen die ungesättigten Säuren der Acrylsäure- und Propiolsäurereihe, welche den ungesättigten Alkoholen entsprechen.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der einbasischen Säuren sind folgende:

1) Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH} + O_2 = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.COH} + O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO.OH}$$

2) Umwandlung der Cyanide der Alkoholradicale (der sog. Nitrile) beim Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren. Hierbei geht die Cyangruppe in die Carboxylgruppe über, während der Stickstoff sich als Ammoniak abspaltet:

$$CH_3.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO_2H + NH_4Cl \text{ und}$$
$$CH_3.CN + H_2O + KOH = CH_3.CO_2K + NH_3.$$

Die Ueberführung der Nitrile in die Säuren wird in vielen Fällen zweckmässiger durch Erwärmen mit Schwefelsäure (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt) ausgeführt; die Fettsäure scheidet sich dann auf der Lösung als Oel aus (Ber. **10**, 262).

Um die Nitrile direct in Ester der Säuren überzuführen, löst man dieselben in Alkohol und leitet HCl ein oder erwärmt mit Schwefelsäure (Ber. **9**, 1590).

3) Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumalkyle (vergl. S. 174):

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5.CO_2Na.$$

4) Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Natriumalkoholate beim Erhitzen auf 160—200°:

$$\underset{\text{Natriumaethylat}}{C_2H_5.ONa} + CO = \underset{\text{Propions. Natrium.}}{C_2H_5.CO_2Na}$$

In gleicher Weise entsteht mit den Aetzalkalien Ameisensäure:

$$HONa + CO = \underset{\text{Ameisens. Natrium.}}{HCO_2Na}$$

Die Reaction verläuft meist nur sehr unvollständig und ist häufig von Nebenreactionen begleitet, durch welche höhere Säuren gebildet werden (Ann. 202, 294).

5) Einwirkung von Phosgengas auf die Zinkalkyle, wobei zunächst Chloride der Säureradicale gebildet werden, welche dann mit Wasser Säuren geben:

$$Zn(CH_3)_2 + 2COCl_2 = \underset{\text{Acetylchlorid}}{2CH_3.COCl} + ZnCl_2 \text{ und}$$

$$CH_3.CO.Cl + H_2O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO.OH} + HCl$$

6) Eine sehr interessante und allgemein anwendbare Methode zur Synthese von Fettsäuren ist folgende. Man stellt durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäureester den sog. Acetessigsäureester dar, in welchem man durch Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden 1 und 2 Atome Wasserstoff durch Alkyle (R) ersetzen kann (siehe Acetessigsäureester):

$$CH_3.CO.CH_2.CO.O.C_2H_5 \text{ giebt } \begin{cases} CH_3.CO.CH(R).CO.O.C_2H_5 \text{ u.} \\ CH_3.CO.C(R_2).CO.O.C_2H_5. \end{cases}$$

Diese Alkyl-acetessigsäureester (oder Alkylketonsäuren) werden durch Natriumalkoholat in der Weise zerlegt, dass die Gruppe $CH_3.CO$ sich abspaltet und Fettsäureester entstehen, welche zu gleicher Zeit zu Salzen der Fettsäuren verseift werden:

$$\begin{array}{lcl} CH_3.CO.CH(R).CO.O.C_2H_5 & \text{giebt} & CH_2(R).CO.OH \\ CH_3.CO.C(R_2).CO.O.C_2H_5 & \text{»} & CH(R_2).CO.OH \end{array}$$

Man kann die so gebildeten Säuren als directe Derivate der Essigsäure $CH_3.CO.OH$ auffassen, in welcher 1 und 2 H-Atome der CH_3-Gruppe durch Alkyle ersetzt sind, — daher die Bezeichnungen Methyl- und Dimethylessigsäure etc.:

$$\begin{array}{ccc} CH_2.CH_3 & CH_2.C_2H_5 & CH(CH_3)_2 \\ | & | & | \\ CO.OH & CO.OH & CO.OH \\ \text{Methylessigsäure} & \text{Aethylessigsäure} & \text{Dimethylessigsäure} \\ \text{oder Propionsäure} & \text{oder Buttersäure} & \text{oder Isobuttersäure.} \end{array}$$

Es sind auf diese Weise zahlreiche Fettsäuren dargestellt worden (zuerst von Frankland und Duppa).

7) Ferner können die Monocarbonsäuren aus Dicarbonsäuren, in welchen beide Carboxyle mit demselben C-Atom verbunden sind, gewonnen werden; beim Erhitzen spalten solche Dicarbonsäuren Kohlendioxyd ab:

$$\underset{\text{Malonsäure}}{CH_2\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}} = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO_2H} + CO_2$$

In der Malonsäure können, ganz in derselben Weise wie in der Acetylessigsäure (ihren Estern — siehe oben), die Wasser-

stoffatome der Gruppe CH_2 durch Alkyle ersetzt werden; die so entstehenden alkylirten Malonsäuren spalten beim Erhitzen ebenfalls Kohlendioxyd ab, unter Bildung von alkylirten Essigsäuren (Ber. 13, 595).

Die Isomerien der einbasischen Säuren werden durch die Isomerien der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffradicale bedingt. Von den ersten drei Gliedern der Grenzreihe $C_nH_{2n}O_2$ sind keine Isomere möglich:

HCO_2H	$CH_3.CO_2H$	$C_2H_5.CO_2H$
Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure.

Dem vierten Gliede $C_4H_8O_2$ entsprechen zwei Structurfälle:

$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$	und	$(CH_3)_2CH.CO_2H$
Propylcarbonsäure Buttersäure		Isopropylcarbonsäure Isobuttersäure.

Von dem fünften Gliede $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9.CO_2H$ sind 4 Isomere möglich, da es 4 Butylgruppen C_4H_9 giebt u. s. w.

Der Wasserstoff der Carboxylgruppe kann durch Metalle unter Bildung von Salzen ersetzt werden; ähnlich kann derselbe auch durch Alkyle vertreten werden, wodurch die zusammengesetzten Aether oder Ester entstehen (v. S. 138):

$$CH_3.CO.OH + KOH = CH_3.CO.OK + H_2O$$
Essigsaures Kalium

$$CH_3.CO.OH + C_2H_5.OH = CH_3.CO.O.C_2H_5 + H_2O$$
Essigsäure-aethylester.

Die in den Säuren mit der Hydroxylgruppe verbundenen Reste heissen Säureradicale:

$CH_3.CO-$	$CH_3.CH_2.CO-$	$CH_3.CH_2.CH_2.CO-$
Acetyl	Propionyl	Butyryl.

Diese Säureradicale können vielfache Verbindungen eingehen. Ihre Halogenverbindungen, oder die Haloidanhydride der Säuren, wie:

$CH_3.CO.Cl$	$CH_3.CH_2.CO.Cl$
Acetylchlorid	Propionylchlorid,

entstehen durch Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Säuren oder ihre Salze (vergl. S. 77):

$$CH_3.CO.OH + PCl_5 = CH_3.CO.Cl + PCl_3O + HCl.$$

Die Wasserstoffverbindungen dieser Säureradicale sind die Aldehyde, während ihre Verbindungen mit Alkoholradicalen die Ketone darstellen:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CO.H} \qquad \underset{\text{Aceton.}}{CH_3.CO.CH_3}$$

Die Ueberführung der Säuren in Aldehyde und Ketone ist schon bei den letzteren betrachtet worden (S. 184 u. 198).

Durch Bindung von zwei Säureradicalen mittelst eines Sauerstoffatoms entstehen ihre Oxyde oder die Anhydride der Säuren:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{C_2H_3O.Cl} + \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{C_2H_3O.OK} = \underset{\text{Essigsäure-anhydrid.}}{\begin{matrix}C_2H_3O \\ C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!O} + KCl$$

Durch Bindung der Säureradicale mit der Amidogruppe entstehen die Säureamide:

$$C_2H_3O.Cl + NH_3 = \underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_3O.NH_2} + HCl$$

Den Säuren und ihren Anhydriden entsprechen Schwefelverbindungen:

$$\underset{\text{Thioessigsäure}}{C_2H_3O.SH} \qquad \underset{\text{Acetylsulfid.}}{\begin{matrix}C_2H_3O \\ C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!S}$$

Ferner können in den Säuren die Wasserstoffatome der Alkyle mittelst directer Substitution (vergl. S. 75) durch Halogene, unter Bildung substituirter Säuren, ersetzt werden:

$$\underset{\text{Monochlor-essigsäure}}{CH_2Cl.CO_2H} \qquad \underset{\text{Trichlor-essigsäure.}}{CCl_3.CO_2H}$$

Nitroderivate der Fettsäuren können aus einigen jodirten Fettsäuren mittelst Silbernitrit gewonnen werden (s. Nitropropionsäure, S. 223). Ferner entstehen sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf solche Fettsäuren, welche eine tertiäre CH-Gruppe enthalten (Ber. 15, 2318).

Isonitroso-derivate der Fettsäuren entstehen aus Ketonsäuren mittelst Hydroxylamin (S. 200):

$$\underset{\text{Acetylcarbonsäure}}{CH_3.CO.CO_2H} + H_2N.OH = \underset{\alpha\text{-Isonitrosopropionsäure.}}{CH_3.C(N.OH).CO_2H} + H_2O$$

In gleicher Weise entstehen aus den Acetessigestern (und deren Alkylderivaten) mittelst $H_2N.OH$ und Verseifen mit Alkalien β-Isonitrososäuren (Ber. 16, 2996):

$$\underset{\text{Acetessigsäureester}}{CH_3.CO.CH_2.CO_2R} \quad \text{giebt} \quad \underset{\beta\text{-Isonitrosobuttersäure.}}{CH_3.C(N.OH).CH_2.CO_2H}$$

Ferner werden die α-Isonitrososäuren auch durch Einwirkung von alkoh. Natron und $NaNO_2$ etc. auf die monoalkylirten Acetessigester gebildet (Ber. 15, 1057, 16, 2180):

$$CH_3.CO.CHR.CO_2R \quad \text{giebt} \quad R.C(N.OH).CO_2H.$$

α-Isonitroso-

Schwefelsäure

seien hier

von Kohlen-

kalien oder

trirter wässe-

Pol Wasser-

enwasserstoff

$+ H_2$.

O_2H

O_2H

O_2H

O_2H

O_2H

$H_{18}O_2$	+ 12°
$H_{22}O_2$	28°
$H_{26}O_2$	40,5°
$H_{30}O_2$	51°
$H_{34}O_2$	60°
$H_{38}O_2$	—
$H_{42}O_2$	72°
$H_{46}O_2$	—
$H_{50}O_2$	77°

Die Säuren dieser Reihe werden **Fettsäuren** genannt, weil ihre höheren Glieder in den natürlichen Fetten enthalten sind, und die freien Säuren (mit Ausnahme der ersten Glieder) den Fetten ähnlich sind. Die Fette sind esterartige Verbindungen der Fettsäuren, namentlich Ester des dreiwerthigen Glycerinalkohols. Durch Kochen derselben mit Kali- oder Natronlauge (durch **Verseifen**) erhält man die Alkalisalze der Fettsäuren, aus welchen durch Mineralsäuren die freien Fettsäuren abgeschieden werden.

Die niederen Fettsäuren sind (mit Ausnahme der ersten Glieder) ölige Flüssigkeiten; die höheren, von der Caprinsäure beginnend, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die ersteren können unzersetzt destillirt werden, während die letzteren eine theilweise Zersetzung erleiden und nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren; mit Wasserdämpfen sind alle leicht flüchtig. Die Siedetemperaturen der Säuren gleicher Structur steigen mit der Differenz von CH_2 um etwa 19°. In Betreff der Schmelzpunkte ist es bemerkenswerth, dass die Säuren von normaler Structur mit einer geraden Zahl von C-Atomen höher schmelzen als die nächst folgenden Säuren mit ungerader Anzahl (s. S. 212). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die zweibasischen Säuren. Die specif. Gew. der Fettsäuren nehmen successive ab, indem der Gehalt an Sauerstoff geringer wird, und die Säuren sich gleichsam den Kohlenwasserstoffen nähern. Die niederen Glieder sind in Wasser leicht löslich; mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser stetig ab. In Alkohol und namentlich Aether sind alle leicht löslich. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier. Die Acidität nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab; es äussert sich dies deutlich in der Abnahme der Neutralisationswärme und der Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterificirung der Säuren.

Die Trennung eines Gemenges der flüchtigen Fettsäuren mittelst fractionirter Destillation gelingt nur schwierig. Vortheilhafter verbindet man letztere mit einer **partiellen Sättigung**. Man sättigt das Gemenge zweier Säuren, z. B. von Buttersäure und Valeriansäure, zur Hälfte mit Kalilauge und destillirt die wässerige Lösung so lange das Destillat noch sauer reagirt. War die Alkalimenge genügend zur Sättigung der weniger flüchtigen Säure

(im gegebenen Falle der Valeriansäure), so ist im Destillat fast nur die flüchtigere Säure (die Buttersäure) enthalten. Im entgegengesetzten Fall unterwirft man das Destillat nochmals derselben Operation. Der Destillationsrückstand besteht aus dem Gemenge der Salze beider Säuren, — falls die Alkalimenge grösser war, als zur Sättigung der weniger flüchtigen Säure (der Valeriansäure) genügte. Man scheidet dann aus dem Gemenge durch Destillation mit Schwefelsäure die freien Säuren aus und unterwirft das Destillat nochmals derselben Operation.

Um sich von der Reinheit der Säuren zu überzeugen, fällt man die wässerige Lösung ihrer Alkalisalze fractionirt mit Silbernitrat. Es scheiden sich dann die weniger löslichen Silbersalze (der höhern Säuren) zuerst aus.

---

1) **Ameisensäure** $CH_2O_2 = HCO.OH$.

Die Ameisensäure (*Acidum formicum*) findet sich im freien Zustande in den Ameisen, den Brennnesseln, Fichtennadeln und in verschiedenen thierischen Secreten, und kann durch Destillation dieser Substanzen mit Wasser gewonnen werden. Künstlich entsteht sie, nach den allgemeinen Methoden (S. 208), durch Oxydation von Methylalkohol, durch Erhitzen von Cyanwasserstoff (Ameisensäurenitril) mit Alkalien oder Säuren:

$$HCN + 2H_2O = HCO.OH + NH_3;$$

ferner aus Chloroform beim Kochen mit alkoh. Kalilauge:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

Bemerkenswerth ist die directe Bildung von Salzen der Ameisensäure durch Einwirkung von CO auf conc. Kalilauge bei 100^0, oder leichter auf Natronkalk bei $200-220^0$ (Ber. 13, 718):

$$CO + NaHO = HCO.ONa,$$

ferner von feuchtem Kohlendioxyd auf Kalium, wobei zugleich Kaliumcarbonat gebildet wird:

$$3CO_2 + 4K + H_2O = 2HCO.OK + CO_3K_2.$$

Aehnlich entstehen ameisensaure Salze bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Ammoniumcarbonat in conc. wässeriger Lösung und von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung primärer Carbonate: $CO_3KH + H_2 = HCO_2K + H_2O$; ferner beim Kochen von Zinkcarbonat mit Kalilauge und Zinkstaub. In diesen Fällen ist es nascirender Wasserstoff, der bei Gegenwart des Alkalis sich zum Kohlendioxyd addirt:

$$CO_2 + 2H + KOH = HCO.OK + H_2O.$$

Am leichtesten gewinnt man Ameisensäure durch Erhitzen von Oxalsäure:

$$C_2O_4H_2 = HCO.OH + CO_2;$$

Diese Zersetzung findet am besten bei Gegenwart von Glycerin statt, da freie Oxalsäure theilweise unzersetzt sublimirt.

Man trägt in höchst concentrirtes Glycerin krystallisirte Oxalsäure ($C_2O_4H_2 + 2H_2O$) ein und erhitzt auf 100—110°. Es entweicht Kohlendioxyd und destillirt verdünnte Ameisensäure über. Sobald die CO_2-Entwickelung aufgehört, fügt man noch Oxalsäure hinzu und erhitzt aufs Neue, wobei eine concentrirtere Ameisensäure übergeht. Bei fortgesetztem Eintragen von Oxalsäure und Erhitzen destillirt dann stetig 56% wässerige Ameisensäure über. Der Mechanismus der Reaction ist folgender. Beim Erhitzen verliert die krystallisirte Oxalsäure ihr Krystallwasser und bildet mit dem Glycerin den Monoameisensäureester des Glycerins (vgl. S. 125).

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + C_2O_4H_2 = C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\O.CHO\end{cases} + CO_2 + H_2O.$$

Bei weiterem Eintragen von Oxalsäure spaltet sich letztere wieder in wasserfreie Säure und Wasser, welches den Glycerinameisensäureester in Glycerin und Ameisensäure zerlegt:

$$C_3H_5(OH)_2.(O.CHO) + H_2O = C_3H_5(OH)_3 + CHO.OH.$$

Die wasserfreie Oxalsäure bildet mit dem regenerirten Glycerin aufs Neue den Ameisensäureester. Die Mengen der im spätern Verlauf überdestillirenden Ameisensäure und des Wassers entsprechen der Umsetzungsgleichung:

$$C_2O_4H_2 + 2H_2O = CH_2O_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Um aus der wässerigen Ameisensäure wasserfreie zu erhalten, kocht man sie mit PbO und zersetzt das schön krystallisirende Bleisalz bei 100° in einem Strom von Schwefelwasserstoff. Wendet man bei der Reaction wasserfreie Oxalsäure an, so gewinnt man sogleich Ameisensäure von 95—98%, die mittelst Borsäureanhydrid völlig entwässert werden kann (Ber. **14**, 1709).

Die wasserfreie Ameisensäure ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,223 bei 0°, welche bei 99° siedet. Sie erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse, welche bei +8,6° schmilzt. Sie besitzt einen sehr scharfen Geruch (der Ameisen) und erzeugt auf der Haut Blasen. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether, und bildet mit Wasser ein Hydrat $2CH_2O_2 + H_2O$, das constant bei 105° siedet, unter Dissociation in Ameisensäure

und Wasser. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zerfällt die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser: $CH_2O_2 = CO + H_2O$. Auf 160° erhitzt, zerfällt sie in CO_2 und Wasserstoff. Die gleiche Zersetzung erleidet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von pulverförmigem Rhodium, Iridium und Ruthenium, weniger leicht durch Platinschwamm.

Ihrer Structur HCO.OH nach ist die Ameisensäure zugleich ein Aldehyd, sie enthält die Aldehydgruppe CHO; es erklären sich hieraus ihre reducirenden Eigenschaften, ihre Fähigkeit in neutraler Lösung beim Erwärmen aus Silbernitrat Silber, aus Quecksilbernitrat Quecksilber zu fällen, wobei sie selbst zu Kohlensäure oxydirt wird.

Die Salze der Ameisensäure sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des schwerlöslichen Blei- und Silbersalzes.

Die Alkalisalze sind an der Luft zerfliesslich; bei vorsichtigem Erhitzen auf 250° gehen sie in oxalsaure Salze über:

$$2CHO.OK = \begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + H_2.$$

Bei stärkerem Erhitzen und bei überschüssigem Alkali wird weiter das oxalsaure Salz unter Bildung von Carbonaten und Wasserstoff zersetzt. Es dienen diese Reactionen zur Darstellung von reinem Wasserstoff.

Das Ammoniumsalz $CHO.O.NH_4$ wird beim Erhitzen auf 180° in Cyanwasserstoff und Wasser zersetzt:

$$CHO_2.NH_4 = CNH + 2H_2O.$$

Das Bleisalz $(CHO_2)_2Pb$ krystallisirt in glänzenden Nadeln, die in 36 Th. kalten Wassers löslich sind. Das Silbersalz CHO_2Ag wird durch Umsetzung der Alkalisalze mit Silbernitrat in weissen Nadeln gefällt, die sich am Licht rasch schwärzen. Beim Erwärmen zersetzt es sich in Silber, Kohlendioxyd und Ameisensäure ($2CHO_2Ag = 2Ag + CO_2 + CHO_2H$). Ebenso zersetzt sich auch das Quecksilbersalz.

Die **Monochlorameisensäure** CClO.OH wird als Chlorkohlensäure betrachtet werden.

2) Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3.CO_2H$.

Die Essigsäure (*Acidum aceticum*) bildet sich bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker, Weinsäure und anderen Verbindungen. Synthetisch wird sie erhalten: durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriummethyl:

$$CH_3.Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na;$$

durch Erhitzen von Natriummethylat mit Kohlenoxyd auf 100°:

$$CH_3.ONa + CO = CH_3.CO_2Na;$$

durch Kochen von Cyanmethyl (Acetonitril) mit Alkalien oder Säuren (S. 208):

$$CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3.$$

Man gewinnt die Essigsäure durch Oxydation von Aethylalkohol und durch Destillation von Holz.

1) Die Oxydation des Aethylalkohols zu Essigsäure durch den Sauerstoff der Luft findet statt bei Gegenwart von Platinschwarz, oder bei dem durch niedere Organismen (*Mycoderma aceti*) bewirkten Gährungsprocess — der Essiggährung. Dieser Process wird zur technischen Gewinnung von Essig (S. 218) benutzt. Verdünnter wässeriger Branntwein, Wein oder gegohrene Stärkemaische wird mit etwas Essig und Hefe versetzt und bei einer Temperatur von 20—40° an der Luft stehen gelassen. Um die Oxydation zu beschleunigen, verfährt man folgendermassen — deutsche Schnellessigfabrikation. Grosse hölzerne Bottiche werden mit Hobelspähnen gefüllt, die man vorher mit Essig befeuchtet; alsdann werden die verdünnten (10%) alkoholischen Lösungen aufgegossen. Der untere Theil der Bottiche ist mit einem Siebboden versehen und enthält ringsum Löcher, welche der Luft Eintritt in das Innere gestatten. Die am Boden angesammelte herabgeflossene Flüssigkeit wird nochmals, ein- oder zweimal, aufgegossen, bis aller Alkohol in Essigsäure verwandelt ist. Wie ersichtlich, beruht dieser Process auf einer Beschleunigung der Oxydation, durch Vergrösserung der Berührungsfläche der Flüssigkeit mit der Luft.

Nach Pasteur ist die Anwesenheit poröser Substanzen (Holzspähne) zur Essigfabrikation nicht nöthig, sondern genügt es die alkoholische Flüssigkeit, mit *Mycoderma aceti* versetzt, der Luft auszusetzen — französische oder Orleansmethode.

2) Bedeutende Mengen von Essigsäure werden auch durch trockene Destillation von Holz in gusseisernen Retorten gewonnen. Das wässerige Destillat, welches Essigsäure, Holzgeist, Aceton und Brenzöle enthält (S. 113), wird mit Soda neutralisirt, zur Trockniss verdampft und das rückständige Natriumsalz auf 230—250° erhitzt. Hierbei werden die verschiedenen organischen Beimengungen grösstentheils zerstört, während essigsaures Natrium unverändert bleibt. Aus dem so gereinigten Natriumsalz wird dann durch Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure abgeschieden, welche man durch nochmalige Destillation über Kaliumchromat reinigt.

Die wasserfreie Essigsäure bildet bei niedrigen Temperaturen eine blättrig krystallinische Masse, welche bei 16,7° zu einer durchdringend sauer riechenden Flüssigkeit schmilzt, vom sp. Gew. 1,0514 bei 20°. Siedet bei 118°. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Hierbei findet anfangs eine Contraction statt; es nimmt daher das sp. Gew. zu, bis die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrate $C_2H_4O_2 + H_2O$ ($= CH_3.C(OH)_3$) entspricht; das sp. Gew. beträgt dann 1,0754 bei 15°. Bei weiterer Verdünnung nimmt das sp. Gew. wieder ab, so dass eine 50 % Lösung dasselbe sp. Gew. besitzt, wie wasserfreie Essigsäure. Der gewöhnliche Essig ist eine 5—15 % Essigsäure enthaltende wässerige Lösung. Reine Essigsäure darf einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben.

Salze der Essigsäure. Die Essigsäure bildet mit einem Aequivalent der Basen leicht lösliche, krystallinische Salze. Mit Blei und Kupfer bildet sie auch basische Salze, die in Wasser schwer löslich sind. Die Salze der Alkalien besitzen die Fähigkeit, sich mit noch einem Molecül Essigsäure zu sauren Salzen zu vereinigen, wie $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$. Es verhält sich daher hierin die Essigsäure wie eine zweibasische Säure; ihre Monobasicität wird jedoch dadurch bewiesen, dass sie nur neutrale Ester bildet. Die Existenz der sauren Salze lässt auf eine ähnliche Condensation zweier Molecüle Essigsäure schliessen, wie eine solche bei den Aldehyden stattfindet.

Essigsaures Kalium $C_2H_3KO_2$, Kaliumacetat, zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Kohlendioxyd Essigsäure frei gemacht und Kaliumcarbonat gefällt; in wässeriger Lösung dagegen verdrängt Essigsäure Kohlendioxyd aus den kohlensauren Salzen. Fügt man zu dem neutralen Kaliumsalz Essigsäure, so krystallisirt beim Verdunsten das saure Salz $C_2H_3KO_2.C_2H_4O_2$ in perlmutterglänzenden Blättchen; es schmilzt bei 148° und wird bei 200° in neutrales Salz und Essigsäure zersetzt.

Natriumacetat $C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$ krystallisirt in grossen rhombischen Säulen, die in 2,8 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich sind. An der Luft verwittern die Krystalle und verlieren alles Wasser. Beim Erhitzen bleibt das wasserfreie Salz bis 310° unverändert.

Das Ammoniumsalz $C_2H_3(NH_4)O_2$ wird durch Sättigen von Essigsäure mit Ammoniak als krystallinische Masse erhalten; beim

Verdampfen der wässerigen Lösung wird es in Essigsäure und Ammoniak zersetzt. Beim Erhitzen des trockenen Salzes zerfällt es in Wasser und Acetamid $C_2H_3O.NH_2$.

Das Eisenoxydulsalz $(C_2H_3O_2)_2Fe$, Ferroacetat, durch Auflösen von Eisen in Essigsäure zu erhalten, bildet grüne leicht lösliche Prismen. Die wässerige Lösung oxydirt sich leicht an der Luft zu unlöslichem basischem Ferriacetat. Das neutrale Ferriacetat $(C_2H_3O_2)_6Fe_2$ ist nicht krystallisirbar und löst sich in Wasser mit tief braunrother Farbe. Beim Kochen der Lösung wird alles Eisenoxyd als basisches Eisenoxydsalz gefällt. Ganz ähnlich verhält sich Aluminiumacetat.

Das neutrale Bleiacetat $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$ wird durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure gewonnen und krystallisirt in glänzenden vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es besitzt einen süsslichen Geschmack (daher auch Bleizucker genannt) und wirkt giftig. Beim Erhitzen schmilzt es im Krystallwasser, verliert bei 100° alles Wasser und zersetzt sich bei höherer Temperatur in Aceton, CO_2 und Bleioxyd. Kocht man die wässerige Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte, so bilden sich basische Bleisalze mit verschiedenem Bleigehalt. Ihre alkalisch reagirende Lösung findet als Bleiessig Anwendung. Kohlensäure fällt aus der Lösung basische Bleicarbonate — Bleiweiss.

Das neutrale Kupferacetat $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$, durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhalten, krystallisirt in dunkelgrünen rhombischen Säulen und ist in Wasser leicht löslich. Basische Kupfersalze kommen im Handel unter dem Namen Grünspan vor und werden durch Behandeln von Kupferplatten mit Essigsäure bei Luftzutritt gewonnen. Das Doppelsalz von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer bildet das sog. Schweinfurter Grün.

Silberacetat $C_2H_3O_2Ag$ scheidet sich beim Mengen concentrirter Lösungen von essigsauren Salzen mit Silbernitrat in glänzenden Nadeln oder Blättchen aus, die in 98 Th. Wasser von 14° löslich sind.

Substitutionsproducte der Essigsäure.

In der Essigsäure können die 3 Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Halogene ersetzt werden. Die Chlorproducte entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure im Sonnenlicht, oder wenn man Essigsäure mit etwas Wasser versetzt, Jod hinzufügt und durch die kochende Lösung Chlor leitet (vgl. S. 76). Zweckmässiger ist es Acetylchlorid $C_2H_3O.Cl$ zu chloriren und dann das Product durch Wasser in die Säuren überzuführen. Man erhält so stets ein Gemenge von mono-, di- und trisubstituirter Essigsäure, welche man durch fractionirte Destillation trennt. Dieselben sind stärkere Säuren als die Essigsäure.

Monochloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$ krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln, die bei 62° schmelzen und bei 185—187° sieden. Das Silbersalz $C_2H_2ClO_2Ag$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und zersetzt sich bei 70° in AgCl und Glycolid. Der Aethylester $C_2H_2ClO_2.C_2H_5$, durch Einleiten von HCl in das Gemenge der Säure mit absol. Alkohol erhalten, siedet bei 143,5°.

Erwärmt man Monochloressigsäure mit Alkalien oder Silberoxyd, so wird Chlor durch die Hydroxylgruppe ersetzt und es entsteht Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$. Beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2H$ oder Glycocoll.

Dichloressigsäure $CHCl_2.CO_2H$ entsteht auch beim Erwärmen von Chloral mit CNK und etwas Wasser:

$$CCl_3.CHO + H_2O + CNK = CHCl_2.CO_2H + KCl + CNH.$$

Eine bei 190—191° siedende Flüssigkeit, die unter 0° erstarrt. Leichter gewinnt man die freie Säure aus ihrem Kaliumsalz (dargestellt aus dem Aethylester) durch Erhitzen im HCl-Strom.

Der Aethylester $C_2HCl_2O.O.C_2H_5$ wird durch Einwirkung von Cyankalium und Alkohol auf Chloral gewonnen. (Ueber den Mechanismus dieser eigenthümlichen Reaction siehe Ber. **10**, 2120). Er bildet eine bei 156—157° siedende schwere Flüssigkeit. Durch alkoholische Kalilauge wird er sogleich in dichloressigsaures Kalium und Alkohol zerlegt. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge wird die Säure in Oxalsäure und Essigsäure zerlegt. Die dichloressigsauren Salze reduciren Silberlösungen, indem zunächst Glyoxylsäure gebildet wird.

Trichloressigsäure $CCl_3.CO_2H$ bildet sich auch bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf wässerigen Chlorkohlenstoff C_2Cl_4. Man gewinnt sie am besten durch Oxydation von Chloral mit rauchender Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat:

$$CCl_3.COH + O = CCl_3.CO_2H.$$

Sie bildet rhombische Krystalle, die an der Luft zerfliessen, schmilzt bei 52° und siedet bei 195°. Mit den Basen giebt sie leicht lösliche, krystallinische Salze, die beim Eindampfen sich leicht zersetzen. Der Aethylester $C_2Cl_3O.O.C_2H_5$ siedet bei 164°.

Beim Erwärmen mit Ammoniak oder Alkalien zerfällt die Trichloressigsäure in Chloroform $CHCl_3$ und Kohlendioxyd:

$$CCl_3.CO_2H = CCl_3H + CO_2.$$

Beim Kochen mit Natriumalkoholat entstehen kohlensaures und ameisensaures Kalium und Chlorkalium.

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die substituirten Essigsäuren wieder in Essigsäure umgewandelt.

Die bromirten Essigsäuren entstehen beim Erhitzen von wasserfreier Essigsäure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr; Anwesenheit von Bromwasserstoff befördert ihre Bildung (Ber. **13**, 531 u.

1688). Leichter gewinnt man sie durch Bromiren von Acetylbromid und Zersetzen des Productes mit Wasser.

Monobromessigsäure $C_2H_3BrO_2$ (Darstellung s. Ber. 16, 2502) krystallisirt in zerfliesslichen Rhomboëdern und siedet bei 208°. Ihr Aethylester $C_2H_2BrO_2.C_2H_5$ ist eine bei 159° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit.

Dibromessigsäure $C_2H_2Br_2O_2$ ist eine krystallinische Masse, die bei 45—50° schmilzt und bei 232—235° siedet. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Der Aethylester $C_2HBr_2O.O.C_2H_5$ kann, ähnlich dem Dichloressigsäureester, aus Bromal mittelst CNK und Alkohol gewonnen werden und siedet bei 192—194°.

Tribromessigsäure $C_2HBr_3O_2$, aus Tribromacetylbromid $CBr_3.COBr$ und durch Oxydation von Bromal mit Salpetersäure erhalten, bildet tafelförmige Krystalle, die an der Luft nicht zerfliessen. Sie schmilzt bei 135° und siedet gegen 245°.

Die jodirten Essigsäuren (ihre Ester) werden aus den chlorirten oder bromirten Essigsäureestern durch Erhitzen mit Jodkalium erhalten (v. S. 80), oder durch Kochen von Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure (v. S. 76).

Monojodessigsäure $C_2H_3JO_2$ krystallisirt in farblosen Tafeln, die bei 82° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Der Aethylester siedet bei 178—180°. Beim Erwärmen mit HJ-Säure wird die Jodessigsäure in Essigsäure umgewandelt (S. 76):

$$CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + J_2.$$

Nitroessigsäure-aethylester $CH_2(NO_2).CO_2.C_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Silbernitrit auf Bromessigsäureester und siedet fast unzersetzt bei 151—152°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet er Amidoessigsäure. Die freie Nitroessigsäure zerfällt sogleich in Nitromethan $CH_3(NO_2)$ und CO_2.

Isonitroso-essigsäureester $CH(N.OH).CO_2.C_2H_5$ (S. 211) entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetessigester und bildet ein gelbliches Oel, das sich beim Destilliren zersetzt (Ann. 222, 48).

---

3) **Propionsäure** $C_3H_6O_2 = CH_3.CH_2.CO_2H$ entsteht nach den allgemeinen Bildungsmethoden der Fettsäuren und wird durch Oxydation von normalem Propylalkohol mit Chromsäure, oder aus Aethylcyanid $C_2H_5.CN$ (Propionitril) durch Einwirkung von Schwefelsäure gewonnen (s. S. 208). Bemerkenswerth ist noch ihre Bildung aus Acrylsäure $C_3H_4O_2$ bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam); ferner aus Milchsäure und Glycerinsäure beim Erhitzen mit HJ-Säure:

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{CH_3.CH(OH).CO_2H} + 2HJ = CH_3.CH_2.CO_2H + H_2O + J_2.$$

Die Propionsäure bildet eine farblose, scharf riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,992 bei 18^0, welche bei 140^0 siedet. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Calciumchlorid als ölige Flüssigkeit abgeschieden.

Ihr Baryumsalz $(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$ krystallisirt in rhombischen Prismen. Das Silbersalz $C_3H_5O_2Ag$ bildet feine Nadeln, die in 119 Theilen Wasser von 17^0 löslich sind. Der Aethylester $C_3H_5O_2.C_2H_5$ siedet bei 98^0.

Substitutionsproducte. Durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff in der Propionsäure erhält man zwei Reihen von Monosubstitutionsproducten, welche als α- und β-Derivate bezeichnet werden:

$$\underset{\alpha\text{-Derivate}}{CH_3.CHX.CO_2H} \qquad \underset{\beta\text{-Derivate.}}{CH_2X.CH_2.CO_2H}$$

In analoger Weise bezeichnet man auch die isomeren Derivate der höhern Fettsäuren als α-, β-, γ- etc. Derivate. Bei der Bromirung der Fettsäuren tritt das Brom vorzugsweise in die α-Stellung. Bei der Bildung von Halogenderivaten aus den ungesättigten Säuren, durch Addition von Halogenwasserstoff, nimmt das Halogen vorzugsweise die β- oder γ-Stellung ein:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2:CH.CO_2H} + HJ = \underset{\beta\text{-Jodpropionsäure.}}{CH_2J.CH_2.CO_2H}$$

Die α-Halogensäuren geben beim Erhitzen mit wässerigen Basen α-Oxysäuren, während aus den β-Derivaten meist leicht, durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, ungesättigte Säuren gebildet werden (vergl. Ann. **219**, 322):

$$CH_2Cl.CH_2.CO_2H = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2:CH.CO_2H} + HCl$$

Aus den γ-Halogensäuren entstehen bei der Einwirkung von Basen Salze von γ-Oxysäuren, welche im freien Zustande in Lactone übergehen; durch kohlensaure Alkalien werden direct Lactone gebildet.

α-Chlorpropionsäure $C_3H_5ClO_2$ wird durch Zersetzung von Lactylchlorid (siehe Milchsäure) mittelst Wasser erhalten:

$$CH_3.CHCl.COCl + H_2O = CH_3.CHCl.CO.OH + HCl.$$

Sie bildet eine dicke Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,28, die bei 186^0 siedet. Mit feuchtem Silberoxyd erwärmt, giebt sie α-Milchsäure. Ihr Aethylester, durch Einwirkung von Alkohol auf Lactylchlorid erhalten, siedet bei 146^0.

β-**Chlorpropionsäure** $C_3H_5ClO_2$ entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasser auf β-Jodpropionsäure und durch Addition von HCl zu Acrylsäure:

$$CH_2{:}CH.CO_2H + HCl = CH_2Cl.CH_2.CO_2H.$$

Sie ist krystallinisch und schmilzt gegen 40°. Ihr Aethylester siedet gegen 155°.

α-**Brompropionsäure** $C_3H_5BrO_2$, durch directes Bromiren von Propionsäure (Ann. **216**, 31) und durch Erwärmen von α-Milchsäure mit HBr-Säure erhalten, ist eine bei —17° erstarrende Flüssigkeit, die gegen 202° siedet. Ihr Aethylester siedet bei 162°.

β-**Brompropionsäure** $C_3H_5BrO_2$, durch Einwirkung von Bromwasser auf β-Jodpropionsäure oder durch Addition von HBr zu Acrylsäure entstehend, ist krystallinisch und schmilzt bei 61,5°.

α-**Jodpropionsäure** $C_3H_5JO_2$ entsteht durch Einwirkung von Jodphosphor auf α-Milchsäure und bildet ein dickes Oel.

β-**Jodpropionsäure** $C_3H_5JO_2$ wird durch Einwirkung von Jodphosphor und etwas Wasser auf Glycerinsäure (Ann. **191**, 284):

$$CH_2(OH).CH(OH).CO_2H + 3HJ = CH_2J.CH_2.CO_2H + J_2 + 2H_2O$$

und durch Addition von HJ zu Acrylsäure erhalten. Sie krystallisirt in grossen, farblosen, sechsseitigen Tafeln, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und schmilzt bei 82°. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich. Mit conc. HJ-Säure erhitzt, wird sie zu Propionsäure reducirt. Ihr Aethylester siedet bei 202°. (Ann. **216**, 128.)

β-**Nitropropionsäure** $CH_2(NO_2).CH_2.CO_2H$ entsteht, ähnlich den Nitroaethanen (S. 93), durch Einwirkung von Silbernitrit auf β-Jodpropionsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; krystallisirt aus Chloroform in glänzenden Schuppen, die bei 66—67° schmelzen. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet sie β-Amidopropionsäure. Ihr Aethylester, aus β-Jodpropionsäureester, siedet gegen 161—165°.

α-**Isonitroso-propionsäure** $CH_3.C(N.OH).CO_2H$, aus Acetylcarbonsäure und aus Methylacetessigester (s. S. 211), scheidet sich aus der aetherischen Lösung als weisses Krystallpulver ab. Sie zersetzt sich bei 177° ohne zu schmelzen; durch Reduction bildet sie α-Amidopropionsäure (Alanin). Der Aethylester bildet glänzende Krystalle, schmilzt bei 94° und siedet bei 233°.

Die *Disubstitutionsproducte* der Propionsäure können in je drei Isomeren existiren:

$CH_3.CX_2.CO_2H$	$CH_2X.CHX.CO_2H$	$CHX_2.CH_2.CO_2H$
α-Derivate	αβ-Derivate	β-Derivate.

Aehnlich werden auch die Derivate der homologen Säuren bezeichnet. Die α-Derivate entstehen fast ausschliesslich beim Chloriren und Bromiren der Fettsäuren oder ihrer Derivate. Die

$\alpha\beta$-Derivate werden aus den ungesättigten Säuren durch Addition von Chlor und Brom (am besten in CS_2-Lösung) erhalten:

$$CH_2:CH.CO_2H + Br_2 = CH_2Br.CHBr.CO_2H.$$

Die α-Derivate bleiben beim Kochen mit Wasser fast unverändert; die $\alpha\beta$-Derivate geben Halogenoxysäuren, wie

$$CH_2Cl.CH(OH)CO_2H \text{ und } CH_2(OH).CHCl.CO_2H,$$

aus denen bei der Einwirkung von Alkalien Anhydrid- oder Aether-säuren (Glycidsäuren) gebildet werden.

α-Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.CO_2H$ entsteht aus Dichlorpropionitril $CH_3.CCl_2.CN$ (durch Chloriren von Propionitril) mittelst Schwefelsäure (vergl. S. 208). Ihr Aethylester entsteht auch aus der Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ durch Einwirkung von PCl_5 und Zersetzen des zunächst gebildeten Chlorides mit Alkohol. Eine bei 185—190° siedende, unter 0° erstarrende Flüssigkeit, die auch mit Wasser überdestillirt werden kann. Ihr Aethylester $C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5$ siedet bei 156—157°, ihr Chlorid $CH_3.CCl_2.COCl$ bei 105—115°; das Amid $CH_3.CCl_2.CO.NH_2$ schmilzt bei 116°.

Die Salze der α-Dichlorpropionsäure zersetzen sich beim Erwärmen in wässeriger Lösung in Chlormetalle und Salze der α-Chloracrylsäure. Durch Zink- und Schwefelsäure wird die Säure in Propionsäure übergeführt. Mit Silberoxyd bildet sie Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$; durch Kochen mit überschüssigem Silberoxyd wird sie in CO_2 und Essigsäure zerlegt.

$\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$ entsteht durch Oxydation des Dichlorhydrins $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ (aus Glycerin und aus Allylalkohol, S. 125); ferner durch Erhitzen von α-Chloracrylsäure (bei 64° schmelzend) mit Salzsäure auf 100° (Ber. **10**, 1599). Lässt man PCl_5 auf Glycerinsäure einwirken, so entsteht das Chlorid $CH_2Cl\,CHCl.COCl$, welches mit Alkohol den Ester der $\alpha\beta$-Säure bildet. Die $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 50° und siedet unter geringer Zersetzung bei 210°. Ihr Aethylester siedet bei 184°.

α-Dibrompropionsäure $CH_3.CBr_2.CO_2H$ entsteht durch Bromiren von Propionsäure und α-Brompropionsäure. Krystallisirt in quadratischen Tafeln, schmilzt bei 61° und siedet bei 220°. Ihr Aethylester, eine kampherartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 190°. Ihre Salze sind ziemlich beständig. Durch Zink und Schwefelsäure wird die Säure direct in Propionsäure übergeführt. Mit alk. Kalilauge giebt sie α-Bromacrylsäure $CH_2:CBr.CO_2H$, welche mit HBr-Säure $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure bildet. Erhitzt man die α-Dibromsäure mit rauchender HBr-Säure auf 100°, so wird sie in die isomere $\alpha\beta$-Dibromsäure verwandelt, indem wahrscheinlich zuerst α-Bromacrylsäure entsteht, welche dann HBr addirt.

$\alpha\beta$-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ wird durch Oxydation des Dibromhydrins $CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$ (Allylalkoholdibromid, S. 125) und von Acroleïndibromid (S. 197) mit Salpetersäure,

ferner durch Addition von Br_2 zu Acrylsäure und von HBr zu α-Bromacrylsäure erhalten. Sie existirt in zwei allotropen Modificationen, die sich leicht in einander überführen lassen: die eine schmilzt bei 51°, die andere beständigere bei 64°. Sie siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 227°. Ihr Aethylester riecht obstartig und siedet bei 211—214°. Die Salze sind sehr unbeständig. Durch Zink und Schwefelsäure wird die Säure zuerst in Acrylsäure übergeführt; ebenso durch Einwirkung von Jodkalium. Mit alk. Kalilauge giebt sie α-Bromacrylsäure.

4) **Buttersäuren** $C_4H_8O_2$.

Es sind deren 2 Isomere möglich:

$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$ — Normale Buttersäure

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$ — Isobuttersäure.

1) Die **normale Buttersäure**, Propylcarbonsäure, Gährungs-Buttersäure, kommt im freien Zustande und als Glycerinester im Pflanzen- und Thierreich vor, namentlich in der Kuhbutter. Als Hexylester findet sie sich im Oele von *Heracleum giganteum*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*. Sie bildet sich bei der Buttersäure-Gährung von Zucker, Stärke und Milchsäure, und bei der Verwesung oder Oxydation der Eiweisskörper; ferner durch Oxydation von normalem Butylalkohol und durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Crotonsäure $C_4H_6O_2$. Synthetisch wird sie aus Cyanpropyl (Butyronitril) beim Kochen mit Alkalien oder Säuren erhalten:

$$C_3H_7.CN + 2H_2O = C_3H_7.CO_2H + NH_3;$$

ferner aus Aethylacetessigsäureester und aus Aethylmalonsäure (v. S. 209), daher auch die Bezeichnung Aethylessigsäure.

Man gewinnt die Buttersäure gewöhnlich durch die Buttersäure-Gährung von Zucker oder Stärke, welche früher durch Zusatz von faulenden Substanzen eingeleitet wurde. Nach Fitz bewirkt man die Buttersäuregährung von Glycerin oder Stärke besser durch directe Einsaat von Spaltpilzen (Schizomyceten), namentlich von Butyl-Bacillus und Bacillus subtilis (Ber. 11, 49, 53).

Die Buttersäure ist eine dicke, ranzig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Sie siedet bei 163°; ihr sp. Gew. beträgt 0,9587 bei 20°. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch Salze ausgeschieden. Ihr Aethylester siedet bei 120°.

Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ba + 5H_2O$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Das Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$ (Ann. **213**, 67) bildet ebenfalls glänzende Blättchen und ist in der Wärme schwerer in Wasser löslich als in der Kälte (in 3,5 Th. bei 15°); die kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen. Das Silbersalz $C_4H_7O_2Ag$ wird aus den löslichen Salzen der Buttersäure durch Silbernitrat in glänzenden Blättchen gefällt, die in 400 Th. Wasser von 14° löslich sind.

Die buttersauren Salze vermögen mit essigsauren Salzen Doppelsalze zu bilden, die sich wie Salze einer Butter-essigsäure $C_4H_8O_2.C_2H_4O_2$ verhalten. Die freie sog. Butter-essigsäure bildet sich bei der Gährung von weinsaurem Kalk; beim Destilliren zerfällt sie in Buttersäure und Essigsäure.

Eine **Monochlorbuttersäure** $C_4H_7ClO_2$ ist durch Chloriren von Buttersäure bei Gegenwart von Jod erhalten worden; sie bildet feine Nadeln und schmilzt bei 99°.

Trichlorbuttersäure $C_4H_5Cl_3O_2$ entsteht durch Oxydation von Trichlorbutyl-aldehyd- oder -alkohol (S. 195) mit conc. Salpetersäure in der Kälte oder mittelst Chlor. Krystallisirt in Nadeln, die bei 60° schmelzen; löst sich in 25 Th. Wasser. Beim Kochen mit Zink und Wasser bildet sie β-Chlorcrotonsäure:

$$C_4H_5Cl_3O_2 + Zn = C_4H_5ClO_2 + ZnCl_2.$$

Beim Bromiren der Buttersäure entsteht **α-Brombuttersäure** $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$, eine gegen 215° siedende Flüssigkeit. Mit alkoholischem Kali bildet sie Crotonsäure. Ihr Aethylester siedet bei 178°. Mit CNK bildet der Ester α-Cyanbuttersäureester bei 208° siedend.

β-Brombuttersäure $CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$ entsteht (neben wenig α-Säure) beim Erhitzen von Crotonsäure mit HBr-Säure. Mit Brom verbindet sich Crotonsäure zu **$\alpha\beta$-Dibrombuttersäure** $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$, die gegen 87° schmilzt.

Mit HJ-Säure vereinigt sich Crotonsäure zu α- und **β-Jodbuttersäure**; erstere schmilzt bei 110°, letztere ist flüssig.

α-Isonitroso-buttersäure $C_2H_5.C(N.OH).CO_2H$, aus Aethylacetessigester (S. 211), bildet seidenglänzende Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 152°. Die **β-Isonitrososäure** $CH_3.C(N.OH).CH_2.CO_2H$, aus Acetessigester und Hydroxylamin, schmilzt unter Zersetzung bei 140°.

Erhitzt man längere Zeit die gesättigte Lösung von buttersaurem Calcium, so verwandelt es sich allmählich in isobuttersaures Calcium (Ann. **181**, 126).

2) **Isobuttersäure** $(CH_3)_2CH.CO_2H$, Isopropylcarbonsäure, Dimethylessigsäure, findet sich im freien Zustande im Johannis-

brode (den Schoten von *Ceratonia siliqua*), als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*, als Aethylester im Crotonöl. Sie wird durch Oxydation von Isobutylalkohol und aus Isopropylcyanür gewonnen:

$$C_3H_7.CN + 2H_2O = C_3H_7.CO_2H + NH_3.$$

Ferner entsteht sie aus Dimethyl-acetessigsäureester und aus Dimethylmalonsäure (v. S. 209), daher der Name Dimethylessigsäure.

Die Isobuttersäure ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser und siedet bei 155°. Sp. Gewicht 0,9490 bei 20°; löst sich in 5 Th. Wasser.

Ihr Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ krystallisirt in monoklinen Prismen und ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem. Das Silbersalz $C_4H_7O_2Ag$ krystallisirt in glänzenden Blättchen und löst sich in 110 Th. Wasser von 16°. Ihr Aethylester siedet bei 110°; sp. Gew. 0,89 bei 0°. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ bildet sie α-Oxyisobuttersäure.

α-**Bromisobuttersäure** $(CH_3)_2CBr.CO_2H$ entsteht durch Erhitzen von Isobuttersäure und Brom auf 140°. Sie bildet bei 48° schmelzende Tafeln und siedet bei 198—200°. Ihr Aethylester siedet bei 163° (corr.); sp. Gew. 1,328 bei 0°. Durch Einwirkung von wässerigem Silberoxyd oder Barythydrat bildet sie α-Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2C(OH).CO_2H$. Durch Kochen mit Silber entsteht eine Korksäure $C_8H_{14}O_4$ — Tetramethylbernsteinsäure).

---

5) **Valeriansäuren** $C_5H_{10}O_2$. Es sind deren 4 Isomere möglich:

1)	2)	3)	u. 4)
C_3H_7 $\vert$ CH_2 $\vert$ CO_2H	C_3H_7 $\vert$ CH_2 $\vert$ CO_2H	$CH\begin{matrix}\diagup C_2H_5 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$ $\vert$ CO_2H	$C(CH_3)_3$ $\vert$ CO_2H
Propylessigsäure Norm. Valerians.	**Isopropylessigs. Isovalerians.**	**Methylaethylessigsäure.**	**Trimethylessigsäure.**

1) **Normale Valeriansäure** $CH_3.(CH_2)_3.CO_2H$, durch Oxydation von normalem Amylalkohol und aus normalem Butylcyanid entstehend, ist der Buttersäure ähnlich, löst sich aber schwerer in Wasser (1 Th. in 27 Th. von 16°) und siedet bei 184—185°; spec. Gew. 0,957 bei 0°.

Die α-Isonitrososäure $C_3H_7.C(N.OH).CO_2H$, aus Propylacetessigester (S. 211), schmilzt unter Zersetzung bei 144°. Die γ-Isonitrososäure $CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.CO_2H$, aus Lävulinsäure und Hydroxylamin, schmilzt unzersetzt bei 96°.

2) **Isovaleriansäure** $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$, Isopropylessigsäure oder Isobutylcarbonsäure, entsteht aus Isobutylcyanid

$C_4H_9.CN$ durch Verseifen mit Alkalien; ferner aus Isopropylacetessigester und aus Isopropyl-malonsäureester (s. S. 209). Sie bildet eine ölige, nach Baldrian riechende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 0,947 bei 0°, die bei 174° siedet. Sie ist optisch inactiv.

Ihre Salze fühlen sich, wie die aller höhern Fettsäuren, meist fettig an; in kleinen Stücken auf Wasser geworfen nehmen sie, indem sie sich auflösen, eine rotirende Bewegung an. Das Baryumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba$ krystallisirt meist in dünnen Blättchen und löst sich in 2 Th. Wasser bei 18°. Das Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet ziemlich luftbeständige, leicht lösliche Nadeln. Das officinelle Zinksalz $(C_5H_9O_2)_2Zn + 2H_2O$ krystallisirt in grossen glänzenden Blättern; beim Kochen scheidet die Lösung ein basisches Salz aus. Das Silbersalz $C_5H_9O_2Ag$ ist in Wasser sehr schwer löslich (in 520 Th. bei 21°). Der Aethylester $C_5H_9(C_2H_5)O_2$ siedet bei 135°.

Durch Oxydation mit MnO_4K bildet die Isovaleriansäure β-Oxyisovaleriansäure $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure wird ebenfalls die CH-Gruppe angegriffen, unter Bildung von Methyloxybernsteinsäure und β-Nitroisovaleriansäure $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2.CO_2H$, welche in grossen Blättern krystallisirt und in Wasser schwer löslich ist; zugleich entsteht β-Dinitropropan $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ (Ber. 15, 2324).

Die gew. officinelle **Valeriansäure** oder Baldriansäure findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreich und in vielen Pflanzen, namentlich in der Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis*) und Angelicawurzel (*Angelica Archangelica*) und wird aus ihnen durch Kochen mit Wasser oder Sodalösung gewonnen. Sie besteht aus einem Gemenge von Isovaleriansäure mit optisch activer Methylaethylessigsäure und ist daher ebenfalls activ. Künstlich wird ein ähnliches Gemenge durch Oxydation von Gährungsamylalkohol (S. 120) mittelst Chromsäuremischung gewonnen. Da die Salze der Methylaethylessigsäure meist sehr schwierig krystallisiren, so erhält man aus der gew. Valeriansäure meist nur Salze der Isovaleriansäure. Mit Wasser bildet die Valeriansäure ein officinelles Hydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$, das in 26,5 Th. Wasser von 15° löslich ist.

3) **Methylaethylessigsäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>CH.CO_2H$ (**active Valeriansäure**) entsteht synthetisch aus Methylaethyl-acetessigester, aus Methylaethyl malonsäureester (s. S. 209) und aus sog. Methylaethyl-oxalsäure-

$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H$ (s. diese); ferner aus Methylcrotonsäure (S. 241) $C_5H_8O_2$ durch Addition von 2H (beim Erhitzen mit HJ) und aus Brom- und Jodmethylaethylessigsäure (aus Methylcrotonsäure und Angelicasäure) durch Reduction mittelst Natriumamalgam.

Sie bildet eine baldrianähnlich riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,941 bei 21°, die bei 175° siedet. Ihr Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$ krystallisirt in glänzenden Nadeln, die allmählich an der Luft verwittern. Das Baryumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba$ bildet eine *gummi-ähnliche amorphe* Masse und ist nicht krystallisirbar. Das Silbersalz $C_5H_9O_2Ag$ ist weit leichter löslich als das der Isovaleriansäure (in 88 Th. bei 20°) und krystallisirt in federförmig gruppirten glänzenden Nadeln.

Die synthetische Methylaethylessigsäure ist optisch inactiv. Eine active Modification derselben findet sich in der natürlich vorkommenden Valeriansäure und entsteht durch Oxydation von Gährungsamylalkohol (s. oben). Sie kann von der sie begleitenden Isovaleriansäure mittelst der Silbersalze getrennt werden (Ann. 204, 159). Die active Säure ist noch nicht in reinem Zustande isolirt worden; sie zeigt aber sonst alle Eigenschaften der inactiven und giebt ganz gleiche Salze.

4) Die **Trimethylessigsäure** $(CH_3)_3C.CO_2H$ (Pivalinsäure) ist aus dem tertiären Butyljodid $(CH_3)_3CJ$ (S. 119) mittelst des Cyanids erhalten worden; ferner durch Oxydation von Pinacolin (S. 206). Sie bildet eine blättrig krystallinische Masse, welche bei 35° schmilzt und bei 163° siedet. Sie riecht ähnlich der Essigsäure und löst sich in 40 Th. Wasser von 20°.

Das Baryumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$ und das Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$ krystallisiren in Nadeln oder Prismen. Das Silbersalz $C_5H_9O_2Ag$ wird in glänzenden Flittern gefällt. Der Aethylester $C_5H_9O_2.C_2H_5$ siedet bei 118,5°.

---

6) Hexylsäuren $C_6H_{12}O_2 = C_5H_{11}.CO_2H$.

Es sind deren theoretisch 8 Isomere möglich (da es 8 Amylgruppen C_5H_{11} giebt), von denen 7 dargestellt worden sind. Unter ihnen seien erwähnt:

1) Die **normale Hexylsäure** oder **Capronsäure** $CH_3(CH_2)_4.CO_2H$ entsteht bei der Buttersäuregährung, und wird durch Oxydation von norm. Hexylalkohol und aus normalem Amylcyanid $C_5H_{11}.CN$ erhalten. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,928 bei 20°, die bei 205° siedet, in der Kälte erstarrt und bei —2° schmilzt. Ihr Baryumsalz $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 3H_2O$ löst sich in 9 Th. Wasser von 10°. Der Aethylester siedet bei 167°.

2) **Isobutylessigsäure** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO_2H$ entsteht aus Isoamylcyanid und aus Isobutylacetessigester (S. 209) und scheint in

einigen Fetten enthalten zu sein. Eine bei 200° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,931 bei 15°. Der Aethylester siedet bei 161°. Durch Oxydation der Isobutylessigsäure mit Kaliumpermanganat entsteht das Lacton der γ-Oxy-isocapronsäure $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$.

3) **Methylpropylessigsäure** $\frac{C_3H_7}{CH_3}\!>\!CH.CO_2H$ entsteht aus Methylpropylcarbinol (S. 121) mittelst des Cyanides, und aus α-Methylvalerolacton (aus Saccharin) durch Reduction mit HJ-Säure. Siedet bei 193°; sp. Gew. 0,941 bei 0° (Ber. 16, 1823).

Heptylsäuren $C_7H_{14}O_2 = C_6H_{13}.CO_2H$.

Von den 17 möglichen Isomeren sind 6 näher bekannt.

Die **normale Heptylsäure** oder **Oenanthylsäure** $CH_3(CH_2)_5.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Oenanthol (S. 195) mit Salpetersäure und von normalem Heptylalkohol, ferner aus normalem Hexylcyanid $C_6H_{13}.CN$. Ein fettartig riechendes Oel, das gegen 223° siedet und in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die bei —10,5° schmilzt. Ihr Aethylester siedet bei 188°.

Octylsäuren $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{15}.CO_2H$.

Die **normale Octylsäure** oder **Caprylsäure** findet sich im Weinfuselöl und als Glycerinester in vielen Oelen und Fetten. Sie entsteht durch Oxydation von Oelsäure und Fetten mittelst Salpetersäure und aus dem normalen Octylalkohol. Sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen, die bei 16—17° schmelzen und siedet bei 236—237°. Ihr Baryumsalz löst sich in 50 Th. kochenden Wassers und krystallisirt in fettglänzenden Schuppen.

Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$, **Pelargonsäure**, findet sich in den Blättern von *Pelargonium roseum* und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und des Rautenöls (Methylnonylketon S. 206) mit Salpetersäure. Ferner ist sie aus Normaloctylcyanid $C_8H_{17}.CN$ und durch Schmelzen von Undecylensäure (S. 242) mit Kalihydrat erhalten worden und stellt daher die Normalnonylsäure dar. Sie schmilzt bei +12,5° und siedet bei 253—254°.

Höhere Fettsäuren.

Die höheren Fettsäuren (s. S. 212) sind alle bei gewöhnlicher Temperatur fest und meist nicht unzersetzt destillirbar; mit überhitztem Wasserdampf sind sie flüchtig. In Wasser sind sie unlöslich, in Alkohol und Aether aber löslich, und können aus letzteren krystallisirt werden. Sie finden sich in den natürlichen fetten Oelen und festen Fetten als esterartige Verbindungen des Glycerins (siehe dieses). Verseift man die Fette mit Kali- oder Natronlauge, so ent-

stehen Salze der Fettsäuren — die Seifen. Die Natronsalze sind fest und hart (Kernseifen), während die Kalisalze weiche Massen darstellen (Schmierseifen); durch Chlornatrium lassen sich die Kaliseifen in Natronseifen überführen. In wenig Wasser lösen sich die Alkalisalze klar auf, durch viel Wasser erleiden sie aber eine Zersetzung, indem etwas Alkali und Fettsäure frei werden; es beruht hierauf die Wirkung der Seifen. Die andern Metallsalze der Fettsäuren sind in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich, lösen sich aber meist in Alkohol. Die Bleisalze, welche direct durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten werden können, bilden die sog. Bleipflaster (Emplastra).

Die natürlichen Fette enthalten fast stets mehrere Fettsäuren (häufig auch Oelsäure). Um die Säuren von einander zu trennen, scheidet man sie aus den Alkalisalzen mittelst Salzsäure aus und krystallisirt sie fractionirt aus Alkohol; die weniger löslichen, höhern Fettsäuren scheiden sich dabei zuerst aus. Leichter erreicht man die Trennung mittelst fractionirter Fällung (v. S. 213). Man löst die freien Säuren in Alkohol, sättigt sie mit Ammoniak und fügt eine alkoholische Lösung von essigsaurem Magnesium hinzu. Hierbei scheidet sich zuerst das Magnesiumsalz der höheren Fettsäure aus; man filtrirt dasselbe ab und fällt die Lösung wieder mit Magnesiumacetat. Die aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Säuren unterwirft man aufs Neue derselben Behandlung, bis bei weiterer Fractionirung der Schmelzpunkt der Säure unverändert bleibt — das Zeichen der Reinheit. Der Schmelzpunkt eines Gemenges zweier Fettsäuren liegt meist niedriger als die Schmelzpunkte beider Säuren (ähnlich wie bei den Metalllegirungen).

Die in den Fetten und Oelen vorkommenden Fettsäuren besitzen alle die normale Structur der Kohlenstoffketten, da durch Oxydationen aus ihnen nur normale niedere Fettsäuren gebildet werden. Ferner ist bemerkenswerth, dass in den natürlichen Fetten fast nur Säuren mit einer graden Anzahl von Kohlenstoffatomen vorkommen. Säuren mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen (wie Undecylsäure und Tridecylsäure) werden künstlich durch Oxydation der entsprechenden Ketone (s. S. 200) erhalten. Letztere gewinnt man aus den um 1 C-Atom höheren Säuren durch Destillation der Kalksalze mit essigsaurem Kalk. So entsteht aus der Laurin-

säure $C_{11}H_{23}.CO_2H$ das Keton $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$, welches durch Chromsäuremischung zu Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2 = C_{10}H_{21}.CO_2H$ oxydirt wird. Letztere bildet weiter das Keton $C_{10}H_{21}.CO.CH_3$ und dann die Säure $C_{10}H_{20}O_2$ etc. Man kann so, von der höchsten Säure ausgehend, successive alle niederen gewinnen.

Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$, aus der Butter, dem Cocosnussöl und vielen anderen Fetten, bildet eine krystallinische Masse, die bei 31,4° schmilzt und bei 268—270° unter theilweiser Zersetzung siedet. Das Baryumsalz krystallisirt aus Alkokol in fettglänzenden Nadeln oder Schuppen. Der Aethylester ist eine obstartig riechende Flüssigkeit, die bei 243° siedet.

Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$ ist aus Undecylmethylketon $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ (s. oben) durch Oxydation und aus Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ (S. 242) durch Erhitzen mit HJ-Säure erhalten worden. Eine schuppige Krystallmasse, die bei 28,5° schmilzt und unter 100 Mm. Druck bei 212° siedet. Eine, wie es scheint mit ihr identische Säure ist aus der Nuss von California Bay-tree gewonnen worden.

Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ findet sich als Glycerinester besonders in den Früchten der Lorbeeren (*Laurus nobilis*) und in den Pichurimbohnen. Sie krystallisirt in grossen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 43,6°. Der Aethylester riecht obstartig und siedet bei 269°.

Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ entsteht durch Oxydation von Tridecylmethylketon $C_{13}H_{27}.CO.CH_3$ (aus Myristinsäure), krystallisirt in Schuppen, die bei 40,5° schmelzen, und siedet unter 100 Mm. Druck bei 235°.

Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$, aus der Muscatbutter (von *Myristica moschata*), dem Wallrath und Cocosnussöl, bildet eine glänzende Krystallmasse, die bei 54° schmilzt. Ihr Aethylester ist fest.

Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$, aus Pentadecylmethylketon $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$ (aus Palmitinsäure), schmilzt bei 51° und siedet unter 100 Mm. Druck bei 257°.

Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$. Ihr Glycerinester bildet zugleich mit dem der Stearinsäure den Hauptbestandtheil der festen thierischen Fette. Das zu Kerzen dienende Stearin ist ein Gemenge von freier Palmitinsäure und Stearinsäure. In grösserer Menge ist die Palmitinsäure, theilweise in freiem Zustande, im Palmenöl enthalten. Als Cetylester bildet sie den Wallrath, als Myricylester den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Am vortheilhaftesten gewinnt man sie aus dem Olivenöl, das fast nur aus dem Glyceride von Palmitinsäure und Oelsäure (siehe letztere) besteht. Künstlich erhält man sie aus Cetylalkohol beim Erhitzen mit Natronkalk:

$$C_{15}H_{31}.CH_2.OH + KOH = C_{15}H_{31}.CO_2K + 2H_2;$$

ferner durch Schmelzen von Oelsäure mit Kalihydrat.

Die Palmitinsäure krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 62^0 und erstarrt zu einer schuppig krystallinischen Masse.

Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ scheint nicht natürlich in den Fetten vorzukommen; man erhält sie künstlich durch Kochen von Cetylcyanid mit Kalilauge:

$$C_{16}H_{33}.CN + 2H_2O = C_{16}H_{33}.CO_2H + NH_3.$$

Sie ist der Palmitinsäure sehr ähnlich und schmilzt bei 59,9^0.

Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ kommt mit Palmitinsäure und Oleïnsäure als gemischtes Glycerid in den festen thierischen Fetten, den Talgarten, vor. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 69,2^0.

Das sog. Stearin der Stearinkerzen besteht aus einem Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Zur Stearinfabrication werden feste Fette, namentlich Rinds- und Hammeltalg, mit Kalkhydrat oder Schwefelsäure verseift und die abgeschiedenen freien Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das gelbe, halbfeste Destillat, ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleïnsäure, wird durch Pressen zwischen erwärmten Platten von der flüssigen Oelsäure befreit. Die hinterbliebene feste Masse wird dann mit etwas Wachs oder Paraffin zusammengeschmolzen, um das Krystallisiren beim Erstarren zu verhindern, und in Kerzenformen gegossen.

Mit der Stearinsäure wahrscheinlich identisch ist die **Cetylessigsäure** $C_{16}H_{33}.CH_2.CO_2H$, welche aus Cetylacetessigester und aus Cetylmalonsäure (s. S. 209) erhalten wird und bei 63^0 schmilzt. Eine isomere Säure, die **Dioctylessigsäure** $(C_8H_{17})_2CH.CO_2H$ entsteht aus Dioctyl-acetessigester und aus Dioctylmalonsäure und schmilzt bei 38,5^0.

Von den höhern Säuren (v. S. 212) seien erwähnt:

Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ findet sich namentlich im Erdnussöl (von Arachis hypogaea) und bildet glänzende Blättchen, die bei 75^0 schmelzen.

Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ findet sich im freien Zustande im Bienenwachs und kann demselben durch kochenden Alkohol entzogen werden. Ferner bildet sie als Cerylester den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses. Beim Kochen desselben mit alkoholischer Kalilösung entstehen cerotinsaures Kalium und Ceryl-

alkohol. Aus dem Cerylalkohol kann sie durch Oxydation oder durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten werden:

$$C_{27}H_{56}O + KOH = C_{27}H_{53}O_2K + 2H_2.$$

Sie krystallisirt aus Alkohol in feinen Körnern und schmilzt bei 78°.

Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ entsteht aus Myricylalkohol (S. 124) durch Erhitzen mit Natronkalk und bildet einen wachsartigen Körper, der bei 88° schmilzt, aber wie es scheint ein Gemenge von zwei Säuren darstellt. Die aus Cacaobutter gewonnene sog. **Theobromsäure** $C_{64}H_{128}O_2$, bei 72° schmelzend, scheint mit der Arachinsäure identisch zu sein.

---

2. Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Acrylsäure	$C_3H_4O_2$	$= C_2H_3.CO_2H$
Crotonsäuren	$C_4H_6O_2$	$= C_3H_5.CO_2H$
Angelicasäuren	$C_5H_8O_2$	$= C_4H_7.CO_2H$
Brenzterebinsäure	$C_6H_{10}O_2$	$= C_5H_9.CO_2H$
—	—	—

Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe, auch Oelsäuren genannt, unterscheiden sich von den Fettsäuren durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und stehen zu ihnen in einer ganz ähnlichen Beziehung wie die Alkohole der Allylreihe zu den Grenzalkoholen. Sie können als Derivate der Alkylene C_nH_{2n} aufgefasst werden, entstanden durch Ersetzung von 1 H-Atom durch die Carboxylgruppe, — woraus sich ihre möglichen Isomerien leicht ableiten lassen.

Als ungesättigte Verbindungen vermögen die Oelsäuren direct zwei Affinitäten zu binden, indem die zweiwerthige Bindung zweier Kohlenstoffatome in die einfache übergeht. Sie vereinigen sich daher direct mit den Halogenen und Halogenwasserstoffen:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{:}CH.CO_2H} + Br_2 = \underset{\alpha\beta\text{-Dibrompropionsäure.}}{CH_2Br.CHBr.CO_2H}$$

Durch Bindung von zwei Wasserstoffatomen gehen sie in die entsprechenden Fettsäuren über:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{:}CH.CO_2H} + H_2 = \underset{\text{Propionsäure.}}{CH_3.CH_2.CO_2H}$$

Die niederen Glieder vereinigen sich meist leicht mit H_2 bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, während die höheren hierbei nicht verändert werden; dagegen können durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor alle hydrogenisirt

werden. Die Addition der Halogenwasserstoffe verläuft in etwas anderer Weise als bei den Alkylenen, indem das Halogenatom sich nicht, wie bei den letztern, an das am wenigsten hydrogenisirte C-Atom bindet (S. 76), sondern vorzugsweise die β- oder γ-Stellung einnimmt (v. S. 222).

Die *Bildungsweisen* der ungesättigten Säuren sind denen der Fettsäuren ähnlich, indem sie aus ungesättigten Verbindungen nach analogen Methoden entstehen können; andererseits werden sie aus den gesättigten Fettsäuren durch Entziehung von H-Atomen gebildet, ähnlich wie die Alkylene aus den Aethanen entstehen:

1) Gleich den Fettsäuren können sie durch Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldehyde gewonnen werden; so geben Allylalkohol und Allylaldehyd die Acrylsäure:

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{CH_2:CH.CH_2.OH} \quad \text{u.} \quad \underset{\text{Acroleïn}}{CH_2:CH.CHO} \quad \text{geben} \quad \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2:CH.CO_2H}$$

2) Synthetisch werden einige aus den Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ durch Vermittelung der Cyanide (s. S. 208) gebildet; so giebt Allyljodid Allylcyanid und Crotonsäure:

$$C_3H_5J \text{ bildet } C_3H_5.CN \text{ und } C_3H_5.CO_2H.$$

Die Ersetzbarkeit des Halogens durch CN in den Verbindungen $C_nH_{2n-1}X$ ist jedoch durch die Structur der letzteren bedingt. Während das Allyljodid $CH_2:CH.CH_2J$ ein Cyanid bildet, sind Chloraethylen $CH_2:CHCl$ und β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ nicht dazu befähigt.

3) Eine andere synthetische Reaction besteht in der Einführung von Allyl C_3H_5 (mittelst Allyljodid) in Acetessigester und Malonsäureester und in der weiteren Umwandlung der zunächst entstehenden Producte (vgl. S. 209). Es sind so Allylessigsäure $C_3H_5.CH_2.CO_2H$ und Diallylessigsäure $(C_3H_5)_2CH.CO_2H$ erhalten worden.

Von grösserer Allgemeinheit sind die Bildungsweisen der ungesättigten Säuren aus gesättigten Säuren, und zwar:

1) Aus den Monohalogenderivaten der Fettsäuren durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung (v. S. 71):

$$\underset{\alpha\text{-Chlorbutters.}}{CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H} \quad \text{u.} \quad \underset{\beta\text{-Chlorbutters.}}{CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H}$$

$$\text{geben } \underset{\text{Crotonsäure.}}{CH_3.CH:CH.CO_2H}$$

Besonders leicht reagiren die β-Derivate, welche zuweilen schon beim Erhitzen mit Wasser Halogenwasserstoff abspalten

(v. S. 222). (Die γ-Halogensäuren bilden Oxysäuren und Lactone.) Aehnlich spalten die $\alpha\beta$-Biderivate der Säuren (s. S. 223) leicht beide Halogenatome ab, entweder bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff:

$$\underset{\alpha\beta\text{-Dibrompropions.}}{CH_2Br.CHBr.CO_2H} + 2H = \underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2:CH.CO_2H} + 2HBr,$$

oder leichter beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung, wobei die primär gebildeten Dijodverbindungen Jod abscheiden (v. S. 84):

$$CH_2J.CHJ.CO_2H = CH_2:CH.CO_2H + J_2.$$

2) Aus den Oxyfettsäuren (den Säuren der Milchsäurereihe) durch Abspaltung von Wasser (ähnlich wie die Alkylene C_nH_{2n} aus Alkoholen gebildet werden):

$$\underset{\alpha\text{-Oxypropions.}}{CH_3.CH(OH).CO_2H} \text{ u. } \underset{\beta\text{-Oxypropions.}}{CH_2(OH).CH_2.CO_2H} \text{ geben } \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2:CH.CO_2H}$$

Auch hierbei reagiren die β-Derivate besonders leicht, indem sie häufig schon beim Erhitzen Wasser abspalten. Bei den α-Derivaten wird dies am Besten durch Einwirkung von PCl_3 auf ihre Ester bewirkt; es entstehen zunächst Ester der ungesättigten Säuren, welche dann mit Alkalien verseift werden.

3) Aus ungesättigten Dicarbonsäuren, welche die zwei Carboxyle an ein C-Atom gebunden enthalten (v. S. 209):

$$\underset{\text{Aethylidenmalonsäure}}{CH_3.CH:C(CO_2H)_2} = \underset{\text{Crotonsäure.}}{CH_3.CH:CH.CO_2H} + CO_2$$

In ihrem Gesammtcharakter den Fettsäuren ganz ähnlich, unterscheiden sich von ihnen die ungesättigten Säuren durch ihre Additionsfähigkeit (S. 234). Besonders bemerkenswerth ist ihr Verhalten beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat, da dasselbe ein Mittel zur Bestimmung ihrer Structur darbietet. Sie erleiden hierbei an der Stelle der zweiwerthigen Bindung eine Spaltung, indem zwei einbasische Fettsäuren gebildet werden:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2:CH.CO_2H} + 2H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + H_2$$

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH:CH.CO_2H} + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO_2H} + H_2$$

Aehnlich werden sie auch durch Oxydationsmittel (Chromsäure, Salpetersäure, Chamäleonlösung) gespalten; die mit dem Carboxyl verbundene Gruppe wird hierbei meist weiter oxydirt und so eine zweibasische Säure gebildet (v. S. 66).

Beim Erhitzen mit wässeriger Kali- oder Natronlauge auf 100° können die ungesättigten Säuren, durch Aufnahme der Elemente

des Wassers, häufig in Oxysäuren übergeführt werden. So entsteht aus der Acrylsäure α-Milchsäure ($CH_2:CH.CO_2H + H_2O = CH_3.CH(OH).CO_2H$); ferner aus der Fumarsäure Aepfelsäure etc.

---

1) **Acrylsäure** $C_3H_4O_2 = CH_2:CH.CO_2H$, das niedrigst mögliche Glied dieser Reihe, entsteht nach den allgemeinen Methoden: aus β-Jodpropionsäure mittelst alkoh. Kali oder Bleioxyd, aus αβ-Dibrompropionsäure durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure oder von Jodkalium, aus β-Oxypropionsäure (Hydracrylsäure) beim Erhitzen. Am leichtesten gewinnt man sie aus Acroleïn durch Oxydation mit Silberoxyd.

Die Lösung von Acroleïn in 3 Th. Wasser wird mit Silberoxyd versetzt, einige Zeit im Dunkeln digerirt und zum Sieden erhitzt. Man versetzt dann mit Natriumcarbonat, dampft das Filtrat ein und destillirt mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem wässerigen Destillat, welches die Acrylsäure enthält, stellt man das Silber- oder Bleisalz dar und zersetzt dieselben, zur Gewinnung der wasserfreien Säure, durch Erhitzen mit trockenem H_2S-Gas.

Die Acrylsäure ist eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und bei $+7^0$ schmilzt; siedet bei 139—140^0 und mischt sich mit Wasser. Bei langem Stehen verwandelt sie sich in ein festes Polymeres. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie bei längerem Erhitzen im Wasserbade, nicht aber in der Kälte, in Propionsäure übergeführt. Mit Brom vereinigt sie sich zu αβ-Dibrompropionsäure; mit den Halogenwasserstoffen zu den β-substituirten Propionsäuren (S. 222). Durch schmelzende Alkalien wird sie in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Die Salze der Acrylsäure sind, mit Ausnahme des Silbersalzes, sehr leicht in Wasser löslich und nur schwer krystallisirbar; auf 100^0 erhitzt erleiden sie Zersetzung. Das Silbersalz $C_3H_3O_2Ag$ bildet glänzende Nadeln, die sich bei 100^0 schwärzen. Das Bleisalz $(C_3H_3O_2)_2Pb$ krystallisirt in seideglänzenden langen Nadeln.

Der Aethylester $C_3H_3O_2.C_2H_5$, aus dem Ester der αβ-Dibrompropionsäure mittelst Zink und Schwefelsäure entstehend, ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei 101—102^0 siedet. Der Methylester siedet bei 85^0 und polymerisirt sich in einiger Zeit zu einer festen Masse.

Substitutionsproducte. Die monosubstituirten Acrylsäuren existiren in 2 Isomeren (v. S. 222):

$$\underset{\alpha\text{-Derivate}}{CH_2:CCl.CO_2H} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Derivate.}}{CHCl:CH.CO_2H}$$

α-Chloracrylsäure ist wahrscheinlich die Säure, welche aus αβ-Dichlorpropionsäure beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht. Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 64—65° und verflüchtigt sich schon bei gew. Temperatur. Mit HCl-Säure verbindet sie sich bei 100° zu αβ-Dichlorpropionsäure (Ber. **10**, 1499). Die aus α-Dichlorpropionsäure erhaltene flüssige Chloracrylsäure (ibid. **10**, 1948) scheint ein Gemenge zu sein.

β-Chloracrylsäure entsteht neben Dichloracrylsäure durch Reduction von Chloralid mittelst Zink und Salzsäure, ferner aus Propiolsäure $C_3H_2O_2$ (S. 245) durch Addition von HCl; sie krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 84° (Ann. **203**, 83). Ihr Aethylester siedet bei 142—144° und wird leichter aus Trichlormilchsäureester durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung erhalten (neben Dichloracrylsäureester).

α-Bromacrylsäure entsteht aus α- und αβ-Dibrompropionsäure mittelst alkoh. Kali (Ber. **14**, 1867), krystallisirt in grossen Tafeln und schmilzt bei 69—70°. Mit HBr-Säure verbindet sie sich zu αβ-Dibrompropionsäure.

β-Bromacrylsäure, aus dem Chloralid der Tribrommilchsäure $CBr_3.CH(OH).CO_2H$ durch Reduction mit Zink und Salzsäure, ferner aus Propiolsäure erhalten, bildet feine Nadeln, die bei 115—116° schmelzen.

---

2) Crotonsäuren $C_4H_6O_2 = C_3H_5.CO_2H$.

Nach den bisher geltenden Vorstellungen über die Constitution der ungesättigten Monocarbonsäuren sind 3 Isomere dieser Formel möglich:*)

1) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CO_2H$ — Gew. Crotonsäure

2) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$ — Isocrotonsäure

3) $CH_2{=}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_3}{\diagdown CO_2H}$ — Methylacrylsäure.

1) Die gew. **Crotonsäure** entsteht: durch Oxydation von Crotonaldehyd $CH_3.CH{:}CH.COH$ (S. 197); durch trockene Destillation von β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$; durch Einwirkung von alkoh. Kali auf α-Brombuttersäure und von KJ-Lösung auf αβ-Dibrombuttersäure; ferner aus Allyljodid mittelst des Cyanides.

---

*) Eine vierte vermeintliche Crotonsäure, die sog. Vinylessigsäure (aus sog. Vinylmalonsäure), scheint identisch zu sein mit der Trimethylencarbonsäure, welche von Trimethylen (S. 27) derivirt.

Das aus Allyljodid $CH_2:CH.CH_2J$ entstehende Cyanid $CH_2:CH.CH_2.CN$ sollte eigentlich Isocrotonsäure $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ bilden. Die Reaction verläuft aber in der Weise, dass beim Verseifen des Cyanides mit Salzsäure, durch gleichzeitige Addition von HCl, zunächst β-Chlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$ gebildet wird, welche dann HCl abspaltet und gew. Crotonsäure giebt. In ähnlicher Weise entsteht beim Zerlegen des Cyanides mit Alkalien zuerst β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$, welche dann Wasser abspaltet (vgl. S. 236 u. Ber. **12**, 2056).

Am leichtesten gewinnt man die Crotonsäure durch Erhitzen von Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ mit Paraldehyd und Essigsäureanhydrid, wobei die zunächst gebildete Aethylidenmalonsäure in CO_2 und Crotonsäure zerfällt (S. 236) (Ann. **218**, 147).

Die gew. Crotonsäure krystallisirt in feinen wolligen Nadeln oder in grossen Tafeln, schmilzt bei 72° und siedet bei 182°. Sie löst sich in 12 Th. Wasser von 20°. Durch Zink und Schwefelsäure, nicht aber durch Natriumamalgam, wird sie in normale Buttersäure übergeführt. Mit HBr und HJ vereinigt sie sich zu β-Brom- und Jodbuttersäure; mit Brom bildet sie $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie in zwei Molecüle Essigsäure; durch Salpetersäure wird sie in Essigsäure und Oxalsäure gespalten.

α-Chlorcrotonsäure $CH_3.CH:CCl.CO_2H$ entsteht aus Trichlorbuttersäure (S. 226) mittelst Zink und Salzsäure, oder Zinkstaub und Wasser. Sie schmilzt bei 97,5°, siedet bei 212° und wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert (s. unten).

β-Chlorcrotonsäure $CH_3.CCl:CH.CO_2H$ (?) entsteht in geringer Menge (neben Chlorisocrotonsäure) aus Acetessigester (s. S. 240). Sie schmilzt bei 94,5° und siedet gegen 208°. Durch Natriumamalgam wird sie zu Crotonsäure reducirt; beim Kochen mit Alkalien bildet sie Tetrolsäure (S. 246), welche mit HCl wieder β-Chlorcrotonsäure giebt.

α-Bromcrotonsäure, aus α-Dibrombuttersäure, schmilzt bei 106,5°. **β-Bromcrotonsäure**, aus $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure, schmilzt bei 92° (Ber. **15**, 49).

2) **Isocrotonsäure** $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ (?) (Quartenylsäure) ist aus β-Chlorisocrotonsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam erhalten worden. Sie bildet eine nicht erstarrende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,018 bei 25°, welche bei 172° siedet. Beim Erhitzen auf 170—180° im zugeschmolzenen Rohr, wie auch schon theilweise beim Destilliren, verwandelt sie sich in gew. Croton-

säure. Es erklärt sich hieraus, dass beim Schmelzen der Isocrotonsäure mit Kalihydrat nicht (wie nach der Spaltungsregel zu erwarten) Ameisensäure und Propionsäure entstehen, sondern nur Essigsäure — das Spaltungsprodukt der gew. Crotonsäure. Durch Natriumamalgam wird sie nicht verändert. Mit conc. HBr-Säure verbindet sie sich schon bei gew. Temperatur zu einer Brombuttersäure $C_4H_7BrO_2$, welche mit Wasser erhitzt in HBr und gew. Crotonsäure zerfällt, und durch Natriumamalgam in Buttersäure verwandelt wird.

Durch Einwirkung von PCl_5 und Wasser auf Acetessigsäureester $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht Chlorisocrotonsäure (neben β-Chlorcrotonsäure), indem wahrscheinlich zuerst β-Dichlorbuttersäure gebildet wird, welche weiter HCl abspaltet:

$CH_3.CCl_2.CH_2.CO_2H$ giebt $CH_3.CCl{:}CH.CO_2H$ u. $CH_2{:}CCl.CH_2.CO_2H$
β-Dichlorbuttersäure β-Chlorcrotonsäure β-Chlorisocrotonsäure.

Erstere schmilzt bei 94,5° und siedet gegen 208° (s. oben); letztere schmilzt bei 59,5° und siedet bei 195°. Nach neueren Untersuchungen besitzen beide Säuren, da sie die gleichen Umwandlungsproducte geben, die gleiche Constitution. Durch längeres Erhitzen geht die erstere in letztere über. (Ann. **219**, 361).

3) **Methacrylsäure** $CH_2{:}C\langle^{CH_3}_{CO_2H}$. Ihr Aethylester ist zuerst durch Einwirkung von PCl_3 auf Oxyisobuttersäureester $(CH_3)_2C(OH).CO_2.C_2H_5$ erhalten worden. Am leichtesten gewinnt man sie aus der Citrabrombrenzweinsäure (aus Citraconsäure + HBr) durch Kochen mit Wasser oder Natriumcarbonatlösung: $C_5H_7BrO_4 = C_4H_6O_2 + CO_2 + HBr$. Sie bildet in Wasser leicht lösliche Prismen, schmilzt bei + 16° und siedet bei 160,5°. Durch NaHg wird sie leicht in Isobuttersäure verwandelt. Mit HBr- und HJ-Säure verbindet sie sich leicht zu α-Brom- und Jodisobuttersäure, mit Brom zu αβ-Dibromisobuttersäure, wodurch die angenommene Constitution Bestätigung findet (Journ. pr. Chemie **25**, 369). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Propionsäure und Ameisensäure.

3) Säuren $C_5H_8O_2 = C_4H_7.CO_2H$.

1) Die **Angelicasäure** $C_4H_7.CO_2H$ findet sich im freien Zustande, neben Valeriansäure und Essigsäure, in der Angelicawurzel (*angelica archangelica*); ferner als Butyl- und Amylester im römischen Camillenöl.

Zur Darstellung der Angelicasäure kocht man Angelicawurzeln mit Kalkmilch und destillirt die Lösung des Kalksalzes mit Schwefelsäure. Aus dem öligen Destillate, das aus Essigsäure, Valeriansäure und Angelicasäure besteht, krystallisirt letztere beim Abkühlen aus. Aus dem römischen Camillenöl erhält man sie durch Verseifen mit Kalihydrat.

Das römische Kamillenöl (von *Antemis nobilis*) ist ein Gemenge mehrerer Säureester. Aus dem bis 210⁰ siedenden Antheil können durch Destillation folgende Fractionen gewonnen werden: die bei 147—148⁰ siedende besteht aus Isobuttersäureester; bei 177—178⁰ destillirt Angelicasäure-isobutylester; bei 200—201 Angelicasäure-amylester mit wenig Tiglinsäure-amylester; bei 204—205⁰ Tiglinsäure-amylester mit wenig Angelicasäureester. Durch Verseifen der Ester und Destillation mit Schwefelsäure gewinnt man die freien Säuren. Angelicasäure und Tiglinsäure lassen sich mittelst der Ca-Salze trennen; das Salz der ersteren ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Die Angelicasäure krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 45⁰ und siedet bei 185⁰. Durch längeres Erhitzen der reinen Angelicasäure bis zum Sieden wird sie vollständig in Tiglinsäure umgewandelt; eben so durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei 100⁰. In heissem Wasser und Alkohol löst sie sich leicht auf; mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

Die Constitution der Angelicasäure ist noch nicht aufgeklärt; es scheinen hier ähnliche Isomerieverhältnisse vorzuliegen wie bei den Chlorcrotonsäuren (S. 240), den Cumarsäuren, der Maleïn- und Fumarsäure, welche in den gegenwärtigen Strukturformeln keinen Ausdruck finden. Fast allen ihren Umwandlungen nach verhält sich die Angelicasäure ganz gleich der Tiglinsäure. Gleich letzterer zerfällt sie beim Schmelzen mit Kalihydrat in Essigsäure und Crotonsäure, giebt mit HJ-Säure und Phosphor erhitzt Methylaethylessigsäure und bildet mit HBr und Brom die gleichen Additionsproducte. Nur mit HJ bildet sich ein anderes Additionsproduct, welches indessen die gleichen Umwandlungen zeigt, wie HJ-Tiglinsäure. Es muss daher zunächst der Angelicasäure die gleiche Formel zugeschrieben werden, wie der Tiglinsäure (Ann. 216, 161).

2) **Methylcrotonsäure** $CH_3.CH:C\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$, **Tiglinsäure**, findet sich im Römisch-Camillenöl (s. oben) und im Crotonöl (aus *Croton tiglium*), welches ein Gemenge der Glycerinester verschiedener Fettsäuren und Oelsäuren darstellt. Künstlich wird sie aus Methylaethyloxyessigsäure $\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_3.CH_2\end{smallmatrix}\rangle C(OH).CO_2H$ (ihrem Ester) durch Einwirkung von PCl_3 erhalten, ferner aus α-Methyl-β-oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$ beim Erhitzen mit HJ-Säure.

Sie krystallisirt in Prismen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich, schmilzt bei 64,5⁰ und siedet bei 198⁰. Beim Er-

hitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 160° wird sie in Methylaethylessigsäure (S. 228) verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Propionsäure. Mit Br_2,HBr und HJ vereinigt sie sich zu Substitutionsproducten der Methylaethylessigsäure.

3) **Allylessigsäure** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$, aus Allylacetessigester und aus Allylmalonsäure (s. S. 209), ist ein nach Valeriansäure riechendes Oel, das bei 188° siedet. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet sie Bernsteinsäure. Mit conc. HBr-Säure vereinigt sie sich zu γ-Bromvaleriansäure (ein nicht erstarrendes Oel), welche beim Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung von HBr das Lacton der γ-Oxyvaleriansäure bildet (s. Lactone).

4) **Propylidenessigsäure** $CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H$, durch Destillation von Propylidenmalonsäure $C_3H_5:C(CO_2H)_2$ entstehend (S. 236) ist flüssig und siedet gegen 196° (Ann. 218, 160).

Isomer mit diesen ungesättigten Säuren ist die Tetramethylcarbonsäure (s. diese).

Von den höheren ungesättigten Säuren, deren Constitution meist noch wenig aufgeklärt ist und die häufig moleculare Umwandlungen erleiden, seien erwähnt:

Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CO_2H$ entsteht in geringer Menge (neben dem isomeren Lacton der γ-Oxyisocapronsäure, s. diese) bei der Destillation von Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (Ann. **208**. 39 u. 119) und bildet ein Oel, das bei —15° nicht erstarrt. Das Calciumsalz $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ krystallisirt in glänzenden Prismen. Bei längerem Erhitzen bis zum Sieden wird die freie Säure in das isomere Isocaprolacton verwandelt:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CO_2H \text{ bildet } \begin{array}{l}(CH_3)_2C.CH_2.CH_2\\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O\text{———}CO\end{array}$$

die gleiche Umwandlung erleidet sie durch conc. HBr-Säure.

Teracrylsäure $C_7H_{12}O_2 = C_3H_7.CH:CH.CH_2.CO_2H$ entsteht durch Destillation von Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ (s. diese), in ähnlicher Weise wie Benzterebinsäure aus Terebinsäure. Ein nach Valeriansäure riechendes Oel, das bei 218° unzersetzt siedet. Durch Einwirkung von HBr-Säure wird sie in das isomere Lacton der γ-Oxyheptylsäure $C_7H_{13}(OH)O_2$ verwandelt.

Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ entsteht durch Destillation im luftverdünnten Raum von Ricinusöl, wobei die als Glycerid in letzterem enthaltene Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ (S. 244) in Oenanthol $C_7H_{14}O$ und Undecylensäure zerfällt. Sie schmilzt bei 24,5° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275°; im luftverdünnten Raum destillirt sie unzersetzt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Essigsäure und Nonylsäure $C_9H_{18}O$ gespalten. Ihre Structur entspricht daher der Formel $C_8H_{17}.CH:CH.CO_2H$.

Hypogäasäure $C_{16}H_{30}O_2$ findet sich als Glycerid im Erdnussöl (aus den Früchten von *Arachis Hypogaea*), krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 33°. Durch salpetrige Säure wird sie in eine isomere Modification — die Gaïdinsäure übergeführt, welche bei 38° schmilzt.

Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, **Oleïnsäure**, findet sich als Glycerinester (Trioleïn) in den meisten Fetten, namentlich in den fetten Oelen, wie im Olivenöl, Mandelöl und im Fischthran. Man gewinnt sie in grosser Menge als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation (S. 233).

Zur Darstellung von Oelsäure verseift man Baumöl oder Mandelöl mit Kalilauge und fällt die wässerige Lösung der Kalisalze mit Bleizucker. Die ausgeschiedenen Bleisalze werden getrocknet und mit Aether extrahirt, wobei oleïnsaures Blei in Lösung geht, während die Bleisalze der Palmitinsäure, Stearinsäure und aller anderen Fettsäuren in Aether unlöslich sind. Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure versetzt, das gefällte Chlorblei abfiltrirt und die Lösung verdunstet. Zur Reinigung der so erhaltenen Oelsäure löst man sie in Ammoniak, fällt mit Chlorbarium, krystallisirt das Baryumsalz aus Alkohol und zersetzt es bei Abschluss von Luft mittelst Weinsäure.

Die Oelsäure bildet ein farbloses Oel, das in der Kälte zu Krystallen erstarrt, die bei +14° schmelzen. In reinem Zustande ist sie geruchlos und röthet nicht Lackmus. Beim Stehen an der Luft oxydirt sie sich rasch, wird gelb und riecht dann ranzig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen alle niedrigeren Fettsäuren von der Caprinsäure bis zur Essigsäure; zugleich werden auch zweibasische Säuren, namentlich Korksäure gebildet. Die Salze der Oelsäure sind denen der Fettsäuren ganz ähnlich und werden durch viel Wasser zersetzt. Das Bleisalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$ ist durch seine Löslichkeit in Aether charakterisirt.

Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 200° wird die Oelsäure in Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ verwandelt. Mit Brom verbindet sie sich zu einer flüssigen Dibromstearinsäure $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, welche durch alkoh. Kali in Monobromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ und dann in Stearolsäure übergeführt wird.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird die Oel-

säure in die isomere krystallinische **Elaïdinsäure** $C_{18}H_{34}O_2$ verwandelt, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 44—45° schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt sie in Palmitinsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor bildet sie Stearinsäure. Mit Brom verbindet sie sich zu dem Bromid $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, das bei 27° schmilzt und durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure verwandelt wird.

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$, Brassinsäure, findet sich als Gycerinester im Rüböl (von *Brassica campestris*) und im fetten Oel des Senfsamens. Zu ihrer Darstellung verseift man Rüböl mit Bleiglätte und entzieht dem Gemenge das erucasaure Blei mittelst Aether. Die Erucasäure krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 33—34° schmelzen. Mit Brom bildet sie ein in Warzen krystallisirendes Dibromid $C_{22}H_{42}Br_2O_2$, das bei 42° schmilzt und mit alkoholischem Kali in die bei 33° schmelzende Bromerucasäure übergeht.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht die Erucasäure in die isomere **Brassidinsäure** über, welche bei 56° schmilzt.

Der Oleïnsäure sehr ähnlich, obgleich nicht zur selben Reihe gehörend, sind Leinölsäure und Ricinusölsäure, erstere eine zweifach ungesättigte Säure, letztere eine ungesättigte Oxysäure.

Die **Leinölsäure** $C_{16}H_{28}O_2$ findet sich als Glycerinester in den trocknenden Oelen (siehe Glycerin), wie im Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl; während in den nicht trocknenden Oelen Oleïnsäure-glycerinester enthalten ist. Zur Darstellung der Leinölsäure verseift man Leinöl mit Kalilauge, fällt die wässerige Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium und extrahirt das Calciumsalz der Leinölsäure mittelst Aether. Die Leinölsäure bildet ein gelbliches Oel, vom sp. Gew. 0,921. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert.

Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ findet sich als Glycerinester im Ricinusöl. Sie bildet ein farbloses Oel, das bei 0° erstarrt; an der Luft erleidet sie keine Veränderung. Das Bleisalz ist in Aether löslich. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die Ricinusölsäure in Oenanthaldehyd $C_7H_{14}O$ und Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Sebacinsäure $C_8H_{16}(CO_2H)_2$ und secundären

Octylalkohol $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_{13}}{CH_3}>CH.OH$ gespalten. Mit Brom vereinigt sich die Ricinusölsäure zu einem festen Dibromide. Beim Erhitzen mit HJ-Säure (Jod und Phosphor) entsteht eine Monojodölsäure $C_{18}H_{33}JO_2$, aus der durch Zink und Salzsäure Stearinsäure gebildet wird. Durch salpetrige Säure wird Ricinusölsäure in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt, welche bei 50° schmilzt.

3) Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Propiolsäure-reihe.

Die Säuren dieser Reihe enthalten 4 Atome Wasserstoff weniger als die Fettsäuren und können aus den Säuren der Acrylsäurereihe gewonnen werden, indem man auf die Dihalogenverbindungen der letzteren oder auf ihre Monohalogenderivate mit alkoh. Kali einwirkt, — ähnlich wie die Acetylene aus den Olefinen entstehen (v. S. 71). So entsteht aus Crotonsäurebromid $C_4H_6Br_2O_2$ und aus Bromcrotonsäure $C_4H_5BrO_2$ die Tetrolsäure $C_4H_4O_2$. Sie sind als Derivate der Acetylene aufzufassen, entstanden durch Ersetzung von 1 H-Atom durch Carboxyl und können dem ensprechend aus den Natriumderivaten der Acetylene (s. S. 73) durch Einwirkung von CO_2 gebildet werden:

$$\underset{\text{Allylennatrium}}{CH_3.C⋮CNa} + CO_2 = \underset{\text{Tetrols. Natrium.}}{CH_3.C⋮C.CO_2Na}$$

Gleich den Acetylenen sind sie befähigt direct 2 und 4 Affinitäten zu binden. Ihrer Structur nach können sie entweder eine dreifache oder zwei doppelte Bindungen zweier Kohlenstoffatome enthalten (v. S. 71).

Propiolsäure $C_3H_2O_2$=CH⋮C.CO_2H, **Propargylsäure**, ist die dem Propargylalkohol (S. 126) entsprechende Säure. Ihr Kaliumsalz $C_3HKO_2+H_2O$ entsteht aus dem primären Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen der wässerigen Lösung:

$$\begin{matrix} C.CO_2H \\ ||| \\ C.CO_2K \end{matrix} = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ C.CO_2K \end{matrix} + CO_2,$$

ähnlich wie aus Malonsäure Essigsäure gebildet wird (s. S. 209). Aus der wässerigen Lösung des Salzes werden

durch ammoniak. Silber- und Kupferchlorür-Lösung explosive Metallverbindungen gefällt.

Die freie Propiolsäure, aus dem Kaliumsalz abgeschieden, bildet eine nach Eisessig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte zu seideglänzenden Krystallen erstarrt und bei $+6^0$ schmilzt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, siedet unter Zersetzung gegen 144^0 und reducirt Silber- und Platinsalze. Durch Natriumamalgam wird sie in Propionsäure verwandelt. Mit den Halogenwasserstoffen verbindet sie sich zu β-Halogen-acrylsäuren, mit Brom zu Dibromacrylsäure. Ihr Aethylester siedet bei 118^0. Durch Kochen mit Wasser wird das Kaliumsalz in Acetylen und Carbonat zerlegt (Ber. **15**, 2698).

Chlorpropiolsäure C_3HClO_2 und Brompropiolsäure C_3HBrO_2 sind als Baryumsalze aus Dichloracrylsäure $C_3H_2Cl_2O_2$, resp. aus Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ erhalten worden und werden leicht unter Entwickelung von Chlor- und Brom-acetylen C_2HBr zersetzt.

Tetrolsäure $C_4H_4O_2 = CH_3.C{:}C.CO_2H$ entsteht aus β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure (S. 240) durch Kochen mit Kali (Ann. **219**, 346), aus Allylennatrium durch Einwirkung von CO_2 (s. oben) und aus Allylenchlorid mittelst Na und CO_2. Sie krystallisirt in Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind; schmilzt bei 76^0 und siedet bei 203^0. Bei 210^0 zerfällt sie in CO_2 und Allylen C_3H_4. Durch Oxydation mit MnO_4K zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure. Mit HCl verbindet sie sich zu β-Chlorcrotonsäure.

Sorbinsäure $C_6H_8O_2 = C_5H_7.CO_2H$ findet sich neben Aepfelsäure im Saft unreifer Vogelbeeren (von Sorbus aucuparia). Durch Destillation mit Schwefelsäure aus ihren Salzen abgeschieden (Ann. **110**, 129), wird sie als ein Oel erhalten, das erst nach dem Erwärmen mit Kalihydrat fest wird. In kaltem Wasser fast unlöslich, krystallisirt sie aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei $134,5^0$ und destillirt gegen 228^0 unter Zersetzung. Mit Brom verbindet sie sich zu den Bromiden $C_6H_8Br_2O_2$ und $C_6H_8Br_4O_2$, ersteres bei 95^0, letzteres bei 183^0 schmelzend. Ihr Aethylester siedet bei 195^0. Durch Natriumamalgam wird sie in Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ übergeführt, — eine schweissartig riechende Flüssigkeit, die bei 208^0 siedet und mit Kali geschmolzen in Essigsäure und Buttersäure gespalten wird.

Diallylessigsäure $C_8H_{12}O_2 = (C_3H_5)_2CH.CO_2H$, aus Diallylacetessigester und aus Diallylmalonsäure (s. S. 253), bildet eine bei 221^0

siedende Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird sie zu Tricarballylsäure oxydirt:

$$\text{Diallylessigsäure}\ \begin{matrix} CH_2.CH:CH_2 \\ \dot{C}H.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CH:CH_2 \end{matrix}\ \text{bildet}\ \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix}\ \text{Tricarballylsäure.}$$

Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$ aus Undecylensäurebromid (S. 242) schmilzt bei 59,5⁰. **Palmitolsäure** $C_{16}H_{28}O_2$, isomer mit der Leinölsäure (S. 244), entsteht aus dem Bromid der Hypogaeasäure und Gaïdinsäure (S. 243) und schmilzt bei 42⁰. **Stearolsäure** $C_{18}H_{32}O_2$ aus Oelsäure- und Elaïdinsäurebromid schmilzt bei 48⁰. **Behenolsäure** $C_{22}H_{40}O_2$ aus Erucasäure- und Brassidinsäure-bromid schmilzt bei 57,5⁰. Die 3 letzteren Säuren nehmen beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure eigenthümlicher Weise 2 Atome Sauerstoff auf und bilden die einbasischen Säuren: Palmitoxylsäure $C_{16}H_{28}O_4$, Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$ und Behenoxylsäure $C_{22}H_{40}O_4$, welche bei 67⁰, resp. 86⁰ und 96⁰ schmelzen.

Haloidanhydride der Säuren.

Unter Haloidanhydriden der Säuren (oder Säurehaloiden) versteht man die Derivate, welche durch Ersetzung des Hydroxyls der Säuren durch Halogene entstehen; sie sind die Halogenverbindungen der Säureradicale (s. S. 210). Ihre allgemeine Bildungsmethode besteht in der Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Säuren oder ihre Salze, — in ganz analoger Weise wie die Alkylhaloide aus den Alkoholen gebildet werden (s. S. 77).

Phosphorpentachlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Säuren sehr energisch ein:

$$C_2H_3O.OH + PCl_5 = C_2H_3O.Cl + POCl_3 + HCl.$$

Man trennt das Reactionsgemenge durch fractionirte Destillation. Zweckmässiger ist es, mit Phosphortrichlorid auf die Alkalisalze der Säuren oder die freien Säuren einzuwirken, wobei Erwärmung nöthig ist:

$$3C_2H_3O.OK + PCl_3 = 3C_2H_3O.Cl + PO_3K_3.$$

Man erhält dann direct im Destillat reines Säurechlorid, während phosphorigsaures Salz zurückbleibt. Oder man lässt Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf das trockene Alkalisalz (2 Mol.) einwirken, wobei metaphosphorsaures Salz zurückbleibt:

$$2C_2H_3O.ONa + POCl_3 = 2C_2H_3O.Cl + PO_3Na + NaCl.$$

Bei überschüssigem Salz entstehen zugleich, durch Einwirkung des Säurechlorides auf das Salz, Säureanhydride (S. 250).

Die Bromverbindungen des Phosphors wirken in ganz ähn-

licher Weise. Anstatt fertigen Bromphosphor kann man auch ein Gemenge von Phosphor (amorphem) und Brom anwenden. (s. S. 79). Die Jodide der Säureradicale können nicht durch Einwirkung von Jodphosphor aus den Säuren gewonnen werden, wohl aber aus den Säureanhydriden.

Eine interessante Bildungsweise von Säurebromiden besteht in der Einwirkung von Luft auf gewisse Bromderivate der Alkylene, wobei letztere direct Sauerstoff aufnehmen. So entsteht aus $CBr_2:CH_2$ Bromacetylbromid $CH_2Br.COBr$, aus $CBr_2:CHBr$ Dibromacetylbromid $CBr_2H.COBr$ (v. S. 83 u. Ber. 12, 2247 u. 13, 1980).

Die Haloidanhydride der Säuren sind stechend riechende Flüssigkeiten, welche an der Luft rauchen, indem sie in Säuren und Halogenwasserstoff zersetzt werden. Sie sind schwerer als Wasser, sinken darin unter und zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Säuren: $C_2H_3O.Cl + H_2O = C_2H_3O.OH + HCl$. Die Reaction ist um so energischer, je leichter die entstehende Säure in Wasser löslich ist.

Aehnlich reagiren die Säurechloride auf viele andere Körper. Mit den Alkoholen oder den Alkoholaten bilden sie die zusammengesetzten Aether oder Ester (s. S. 253). Bei der Einwirkung auf Salze oder Säuren entstehen die Anhydride der Säuren (s. S. 250), mit Ammoniak entstehen die Säureamide etc.

Durch Natriumamalgam, oder besser Natrium und Alkohol können die Säurechloride in Aldehyde und Alkohole übergeführt werden (s. S. 107 u. 184). Durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die Säurechloride entstehen Ketone und tertiäre Alkohole (S. 108 u. 198).

Acetylchlorid $C_2H_3OCl = CH_3.CO.Cl$ bildet sich ebenfalls bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Phosphorsäureanhydrid auf Essigsäure, und bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 55^0 siedet; sp. Gew. 1,130 bei 0^0. Mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch.

Zur Darstellung bringt man in eine tubulirte Retorte PCl_5 und giesst allmählig durch den Tubulus wasserfreie Essigsäure hinzu; nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung erwärmt man und fractionirt das Destillat. Zweckmässiger nimmt man

ein Gemenge von Essigsäure (3 Th.) und PCl_3 (2 Th.) und destillirt vorsichtig über. Oder man erwärmt $POCl_3$ (2 Mol.) mit Essigsäure (3 Mol.) so lange noch HCl entweicht und destillirt (Ann. 175, 378). Zur Reinigung destillirt man das Chloracetyl nochmals über wenig trockenes Natriumacetat.

Durch Einwirkung von Chlor auf Acetylchlorid entstehen die Substitutionsproducte: $C_2H_2ClO.Cl$ bei 106° siedend. $C_2HCl_2O.Cl$ und $C_2Cl_3O.Cl$, das bei 118° siedet. Dieselben entstehen auch aus den substituirten Essigsäuren mittelst Chlorphosphor. Monobromacetylchlorid $C_2H_2BrO.Cl$ siedet bei 134°.

Acetylbromid C_2H_3OBr siedet bei 81° und giebt mit Brom Substitutionsproducte. **Monochloracetylbromid** C_2H_2ClOBr, aus Monochloressigsäure, siedet bei 134°.

Acetyljodid C_2H_3OJ, durch Einwirkung von J und Phosphor auf Essigsäureanhydrid erhalten, siedet bei 108° und färbt sich leicht durch Ausscheidung von Jod braun.

Propionylchlorid $CH_3.CH_2.COCl$ siedet bei 80°, das Bromid C_3H_5OBr bei 97°, das Jodid C_3H_5OJ bei 127°.

Butyrylchlorid C_4H_7OCl, aus normaler Buttersäure, siedet bei 101°. Durch Einwirkung von Natriumamalgam ist aus ihm normaler Butylalkohol erhalten worden. **Isobutyrylchlorid** $(CH_3)_2CH.COCl$ siedet bei 92°.

Isovalerylchlorid C_5H_9OCl, aus Isovaleriansäure, siedet bei 115°.

Erhitzt man die Chloride der Säureradicale mit Cyansilber, so entstehen Cyanide der Säureradicale, wie Acetylcyanid $CH_3.CO.CN$. Dieselben werden durch Wasser oder Alkalien leicht in die componirende Säure und in Cyanwasserstoff gespalten: $CH_3.CO.CN + H_2O = CH_3.CO.OH + CNH$. Dagegen erleiden sie durch conc. Salzsäure eine ähnliche Umwandlung wie die Alkylcyanide (s. S. 208), indem Carboxylverbindungen der Säureradicale — die sog. Ketonsäuren (siehe diese) gebildet werden:

$$CH_3.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO.CO_2H + NH_4Cl.$$

Acetylcyanid $CH_3.CO.CN$ bildet eine bei 93° siedende Flüssigkeit, welche beim Aufbewahren oder bei Einwirkung von Kalihydrat oder Natrium sich in eine polymere krystallinische Verbindung $(C_2H_3O.CN)_2$, Diacetylcyanid, umwandelt, welche bei 69° schmilzt und bei 208° siedet. Mit conc. Salzsäure bildet es Brenztraubensäure.

Propionylcyanid $CH_3.CH_2.CO.CN$, aus Propionylchlorid, siedet bei 108—110°. **Butyrylcyanid** $C_3H_7.CO.CN$ siedet bei 133—137°; **Isobutyrylcyanid** $C_3H_7.CO.CN$ bei 117—120°. Alle drei polymerisiren sich leicht zu Dicyaniden.

Die freien Säureradicale sind, gleich allen einwerthigen Gruppen, in freiem Zustande nicht existenzfähig; werden sie aus ihren Verbindungen ausgeschieden so vermögen sie sich zu verdoppeln, zu Verbindungen, welche als Doppelketone oder Diketone aufzufassen sind. Diese Verdoppelung findet zuweilen bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf die Chloride der Säureradicale statt:

$$\underset{\text{Butyrylchlorid}}{2C_3H_7.COCl} + 2Na = \underset{\text{Dibutyryl}}{\begin{matrix} C_3H_7.CO \\ | \\ C_3H_7.CO \end{matrix}} + 2NaCl$$

Die Reaction ist jedoch meist nur sehr unvollständig und die entstehenden Diketone der Fettreihe sind leicht veränderlich und wenig charakterisirt (Ber. 12, 315). Das Dibutyryl $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$ bildet ein gegen 250° siedendes Oel. Diisovaleryl $C_4H_9.CO.CO.C_4H_9$, aus Isovalerylchlorid, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270—280°. Beständiger sind die Derivate der Benzolreihe (vergl. Dibenzoyl).

Säureanhydride und Hyperoxyde.

Die Säureanhydride sind die Oxyde der Säureradicale. In den Anhydriden der einbasischen Säuren sind zwei Säureradicale durch ein Sauerstoffatom verbunden; sie entsprechen den Oxyden der einwerthigen Alkoholradicale — den Aethern. Dieselben können aber nicht durch directe Entziehung von Wasser aus den Säuren gewonnen werden: durch Einwirkung von P_2O_5 entstehen zwar Anhydride, aber nur in sehr geringer Menge. Man gewinnt sie nach folgenden allgemeinen Methoden:

1) Durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die wasserfreien Salze, namentlich die Alkalisalze der Säuren:

$$C_2H_3O.OK + C_2H_3O.Cl + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!O + KCl.$$

Die einfachen Anhydride, welche zwei gleiche Radicale enthalten, sind meist unzersetzt destillirbar, während die gemischten Anhydride, mit 2 verschiedenen Radicalen, bei der Destillation in zwei einfache Anhydride zerfallen:

$$2\ \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_5H_9O \end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} C_5H_9O \\ C_5H_9O \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Man scheidet sie daher aus dem Reactionsproduct nicht durch Destillation, sondern durch Extraction mit Aether ab.

2) Einwirkung von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf die trockenen Alkalisalze der Säuren (4 Mol.). Die Reaction ist wesentlich dieselbe, wie in ersterem Fall; das zunächst gebildete Säurechlorid wirkt sogleich auf überschüssiges Salz ein:

$$2C_2H_3O.OK + POCl_3 = 2C_2H_3O.Cl + PO_3K + KCl \text{ und}$$
$$C_2H_3O.OK + C_2H_3O.Cl = (C_2H_3O)_2O + KCl.$$

Die Säureanhydride sind flüssige oder feste Körper, von neutraler Reaction, die in Aether löslich sind. Durch Wasser werden sie in die componirenden freien Säuren zerlegt:

$$(C_2H_3O)_2O + H_2O = 2C_2H_3O.OH.$$

Mit Alkoholen bilden sie Ester der Säuren (S. 251):

$$(C_2H_3O)_2O + C_2H_5.OH = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>O + C_2H_3O.OH.$$

Durch Einwirkung von Chlor werden sie in Säurechloride und gechlorte Säuren gespalten:

$$(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3O.Cl + C_2H_2ClO.OH.$$

Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff zerfallen sie in Säurechlorid und freie Säure: $(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3OCl + C_2H_3O.OH.$

In gleicher Weise wirken HBr und HJ. Da die Wärmetönung bei dieser Reaction positiv ist, so eignet sich die umgekehrte Reaction (Einwirkung von Säurechlorid auf die Säure) meist nicht zur Darstellung von Anhydriden.

Essigsäureanhydrid $(C_2H_3O)_2O$ ist eine bewegliche Flüssigkeit, die bei 137° siedet; sp. Gew. 1,073 bei 20°.

Zur Darstellung destillirt man ein Gemenge von wasserfreiem Natriumacetat (3 Th.) mit Phosphoroxychlorid (1 Th.); oder zweckmässiger, gleiche Gewichtstheile des Salzes und von Acetylchlorid. Das Destillat wird nochmals über Natriumacetat destillirt, um es völlig vom Chlorid zu befreien.

Durch Natriumamalgam wird das Anhydrid in Aldehyd und dann in Alkohol verwandelt (v. S. 184).

Propionsäure-anhydrid $(C_3H_5O)_2O$ siedet bei 168°. **Buttersäure-anhydrid** $(C_4H_7O)_2O$ siedet gegen 190°; sp. Gew. 0,978 bei 12,5°. **Isovaleriansäure-anhydrid** $(C_5H_9O)_2O$ siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 215; spec. Gew. 0,934 bei 15°. Es riecht äpfelartig.

Die höheren Anhydride sind nicht unzersetzt flüchtig. **Caprylsäure-anhydrid** $(C_8H_{15}O)_2O$ schmilzt bei etwa 0°. **Myristinsäure-anhydrid** $(C_{14}H_{27}O)_2O$ bildet eine fettartige Masse, die bei 54° schmilzt.

Die Hyperoxyde der Säureradicale entstehen beim Erwärmen der Chloride oder der Anhydride mit Baryumhyperoxyd in ätherischer Lösung:

$$2C_2H_3O.Cl + BaO_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + BaCl_2.$$

Acetylhyperoxyd ist eine dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es wirkt stark oxydirend, scheidet Jod aus KJ-Lösung aus und entfärbt Indigolösung. Im Sonnenlicht wird es zersetzt; beim Erwärmen explodirt es heftig. Durch Barytwasser wird es zerlegt, unter Bildung von Baryumacetat und Baryumhyperoxyd.

Thiosäuren und Thioanhydride.

Die Thiosäuren, wie Thioessigsäure $CH_3.CO.SH$, entsprechen den Thioalkoholen oder Mercaptanen (S. 131) und entstehen nach analogen Methoden: durch Einwirkung der Säurechloride auf Kaliumsulfhydrat KSH und durch Erhitzen der Säuren mit Phosphorpentasulfid:

$$5C_2H_3O.OH + P_2S_5 = 5C_2H_3O.SH + P_2O_5.$$

In analoger Weise werden aus den Säureanhydriden durch Phosphorsulfid die Thioanhydride gebildet.

Die Thiosäuren sind unangenehm riechende Flüssigkeiten, die in Wasser schwerer löslich sind und niedriger sieden, als die entsprechenden Sauerstoffsäuren. Gleich letzteren bilden sie Salze und Ester. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in SH_2 und Fettsäuren. Die Thioanhydride werden durch Wasser allmählich in Thiosäure und Oxysäure zersetzt.

Die Ester der Thiosäuren entstehen aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkylhaloiden, und durch Zusammenwirkung von Säurechloriden mit Mercaptanen oder Mercaptiden:

$$C_2H_3OCl + C_2H_5.SNa = C_2H_3O.S.C_2H_5 + NaCl.$$

Ferner werden sie durch Zersetzung der alkylirten Isothioacetanilide mittelst verdünnter Salzsäure gebildet (s. S. 261):

$$\underset{\text{Aethylisothioacetanilid}}{CH_3.C\begin{matrix}\nearrow S.C_2H_5\\ \searrow N.C_6H_5\end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Thioessigsäureester}}{CH_3.CO.S.C_2H_5} + \underset{\text{Anilin}}{NH_2.C_6H_5}$$

Durch conc. Kalilauge werden die Ester in Fettsäuren und Mercaptane gespalten.

Thioessigsäure $C_2H_3O.SH$, Thiacetsäure, ist eine farblose, bei 93^0 siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,074 bei 10^0. Sie riecht

nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff, und ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Das Bleisalz $(C_2H_3O.S)_2Pb$ krystallisirt in feinen Nadeln und zersetzt sich leicht unter Bildung von Schwefelblei. Der Aethylester $C_2H_3O.S.C_2H_5$ siedet bei 115°.

Acetylsulfid $(C_2H_3O)_2S$ ist ein schweres, in Wasser unlösliches gelbes Oel, das bei 121° siedet. Durch Wasser wird es allmählich in Essigsäure und Thioessigsäure zerlegt.

Acetyldisulfid $(C_2H_3O)_2S_2$ entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kaliumdisulfid oder von Jod auf die Salze der Thiosäuren:

$$2C_2H_3O.SNa + J_2 = (C_2H_3O)_2S_2 + 2NaJ.$$

Ester der Fettsäuren.

Die Ester der organischen Säuren sind in ihrem Gesammtverhalten denen der Mineralsäuren ganz ähnlich (v. S. 138) und entstehen nach analogen Methoden:

1) Durch Einwirkung der Säurechloride (oder Säureanhydride, S. 251) auf die Alkohole oder Alkoholate:

$$C_2H_3O.Cl + C_2H_5.OH = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>O + HCl.$$

2) Durch Einwirkung der Alkylhaloide auf die Salze der Säuren:

$$C_2H_5Cl + C_2H_3O.ONa = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>O + NaCl.$$

3) Durch trockene Destillation eines Gemenges der Alkalisalze der Fettsäuren mit aetherschwefelsauren Salzen (S. 142):

$$SO_2\!\!<\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.K\end{matrix} + C_2H_3O.OK = SO_4K_2 + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>O.$$

4) Durch directe Zusammenwirkung von Säuren mit Alkoholen, wobei zugleich Wasser gebildet wird:

$$C_2H_5.OH + C_2H_3O.OH = C_2H_5.O.C_2H_3O + H_2O.$$

Diese Umsetzung findet, wie schon erwähnt (S. 139), nur allmählich statt; sie wird durch Erhitzen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Nimmt man ein Gemenge gleicher Aeq. Alkohol und Säure, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, wo keine Esterbildung mehr stattfindet, und das Gemenge zugleich Alkohol und Säure enthält. Es beruht dies darauf, dass die Wärmetönung der Reaction eine

wonnen, oder vortheilhafter, indem man zu ameisensaurem Kalk (10 Th.) mit HCl-Gas gesättigten Methylalkohol (13 Th.) allmählich hinzufügt und dann destillirt. Eine bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 32° siedet; sp. Gew. 0,9984 bei 0°. Durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht entsteht **Perchlorameisensäuremethylester** $CClO_2.CCl_3$, eine bei 180—185° siedende Flüssigkeit; beim Leiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zerfällt er in Chlorkohlenoxyd: $C_2Cl_4O_2 = 2COCl_2$.

Ameisensäure-aethylester $CHO_2.C_2H_5$ ist eine gewürzhaft riechende Flüssigkeit, die bei 54,4° siedet und in 10 Th. Wasser löslich ist; sp. Gewicht 0,9375 bei 0°. Zu seiner Darstellung destillirt man ein Gemenge von trockenem ameisensaurem Natrium (7 Th.), Schwefelsäure (10 Th.) und 90% Alkohol (6 Th.). Zweckmässiger erhitzt man ein Gemenge von Oxalsäure, Glycerin und Alkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört, und destillirt dann den Ester ab; es bildet sich hierbei zuerst Ameisensäure-glycerinester (v. S. 215), der dann durch den Alkohol zersetzt wird.

Der Ameisensäureaethylester dient zur Fabrikation von künstlichem Rum und Arrak.

Der Propylester $CHO_2.C_3H_7$ siedet bei 81°. Der Isoamylester $CHO_2.C_5H_{11}$ riecht obstartig und siedet bei 123°.

Der Allylester $CHO_2.C_3H_5$ entsteht beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin und siedet bei 82—83° (v. S. 125).

Ester der Essigsäure.

Essigsäure-methylester $C_2H_3O_2.CH_3$ findet sich im rohen Holzgeiste, siedet bei 57,5°; sp. Gew. 0,9577 bei 0°. Bei der Einwirkung von Chlor wird zuerst das Alkoholradical substituirt: $C_2H_3O_2.CH_2Cl$ siedet bei 150°, $C_2H_3O_2.CHCl_2$ siedet bei 148°.

Essigsäure-aethylester $C_2H_3O_2.C_2H_5$, **Essigester**, ist eine erfrischend riechende Flüssigkeit, die bei 77° siedet; sp. Gew. 0,9238 bei 0°. Löst sich in 14 Th. Wasser und zerfällt leicht in Essigsäure und Alkohol. Man gewinnt ihn am besten, indem man ein Gemenge von 100 Cc. Schwefelsäure mit 100 Cc. Alkohol auf 140° erhitzt und allmählich das Gemenge von 1 Liter Alkohol (95°) mit 1 Liter Essigsäure zufliessen lässt (v. Ber. 16, 1227). Das Destillat wird mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium geschüttelt (um ihm allen Alkohol zu entziehen), der Aether abgehoben, über Chlorcalcium völlig entwässert und rectificirt.

Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsproducte des Alkoholradicals. Natrium löst sich im wasserfreien Ester zu Natriumacetessigsäureester.

Der Propylester $C_2H_3O_2.C_3H_7$ siedet bei 101°; sp. Gew. 0,9091 bei 0°. Der Isopropylester siedet bei 91°.

Der Butylester $C_2H_3O_2.C_4H_9$, aus normalem Butylalkohol, siedet bei 124°. Der Ester des primären Isobutylalkohols siedet bei 116; der des secundären Alkohols bei 111°; der des tertiären bei 96°.

Amylester $C_2H_3O_2.C_5H_{11}$. Der Ester des normalen Amylalkohols siedet bei 148°. Der des Propylmethylcarbinols siedet bei 133°; der des Isopropylmethylcarbinols bei 125° und zersetzt sich bei 200° in Amylen und Essigsäure. Der Essigsäureester des Gährungsamylalkohols (S. 120) siedet bei 140°; besitzt in verdünnter alkoholischer Lösung einen Birnengeruch und findet als Birnöl (*pear-oil*) Anwendung.

Essigsäure-hexylester $C_2H_3O_2.C_6H_{13}$, mit normaler Hexylgruppe, findet sich im Oel von *Heracleum giganteum*. Er riecht obstartig und siedet bei 169—170°. Der Octylester $C_2H_3O_2.C_8H_{17}$ findet sich ebenfalls im Oel von *Heracleum giganteum*, riecht nach Apfelsinen und siedet bei 207°.

Essigsäure-allylester $C_2H_3O.O.C_3H_5$, aus Allyljodid erhalten, siedet bei 98—100°.

Ester der Propionsäure.

Propionsäure-aethylester $C_3H_5O_2.C_2H_5$ siedet bei 98°. Der Propylester $C_3H_5O_2.C_3H_7$ siedet bei 122°, der Isobutylester $C_3H_5O_2.C_4H_9$ bei 137°, der Isoamylester $C_3H_5O_2.C_5H_{11}$ bei 160° und riecht Ananas-ähnlich.

Ester der Buttersäuren.

Buttersäure-methylester $C_4H_7O_2.CH_3$ riecht nach Reinetten und siedet bei 102°. Der Aethylester $C_4H_7O_2.C_2H_5$ siedet bei 120°, riecht ananasartig und findet zur künstlichen Rumfabrikation Anwendung. Seine alkoholische Lösung bildet das künstliche Ananasöl (*pineapple-oil*). Man bereitet ihn in der Technik durch Verseifen von Butter mit Natronlauge und Destillation des so erhaltenen Natriumsalzes mit Alkohol und Schwefelsäure.

Der Normalpropylester $C_4H_7O_2.C_3H_7$ siedet bei 142,7°; der Isopropylester $C_4H_7O_2.C_3H_7$ bei 128°. Der Isobutylester $C_4H_7O_2.C_4H_9$ siedet bei 157°. Der Isoamylester $C_4H_7O_2.C_5H_{11}$ siedet bei 178° und riecht nach Birnen. Der Hexylester und Octylester sind im Oel der Heracleumarten enthalten (s. oben).

Isobuttersäure-aethylester $C_4H_7O_2.C_2H_5$ siedet bei 110°.

Die Ester der höheren Säuren, wie auch der substituirten Säuren sind meist bei den letzteren erwähnt worden. Hier seien noch angeführt:

Isovaleriansäure-isoamylester $C_5H_9O_2.C_5H_{11}$ siedet bei 196° und wird durch directe Oxydation von Gährungsamylalkohol gewonnen. Er riecht stark nach Aepfeln und findet als Apfelöl (*apple-oil*) Anwendung.

Die zusammengesetzten Ester mit hohem Moleculargewicht sind fest und nicht unzersetzt destillirbar. So schmilzt Essigsäure-cetylester $C_2H_3O_2.C_{16}H_{33}$ bei 18,5°; Palmitinsäure-aethylester $C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$ bei 24°; Stearinsäure-aethylester $C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$ bei 34°. Man erhält diese Ester durch Auflösen der Säure in Alkohol, oder des Alkohols in der Säure und Sättigen mit Chlorwasserstoff (v. S. 254). Die Ester mit hohen Alkylen zerfallen beim Destilliren unter Druck in Olefine und Fettsäuren (v. S. 63).

Einige höhere Ester kommen fertig gebildet in den Wachsarten und im Wallrath vor.

Der Wallrath (*Cetaceum, Sperma Ceti*) findet sich in dem Oele der Schädelknochen der Wale (namentlich des *Physeter macrocephalus*) und scheidet sich beim Stehen und Abkühlen als weisse krystallinische Masse aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Er besteht aus **Palmitinsäure-cetylester** $C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33}$, der aus heissem Alkohol in wachsglänzenden Nadeln oder Blättern krystallisirt und bei 49° schmilzt. Im Vacuum ist er unzersetzt flüchtig; unter Druck destillirt, zerfällt er in Hexadecylen und Palmitinsäure. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt er in Palmitinsäure und Cetylalkohol.

Das chinesische Wachs besteht aus **Cerotinsäure-cerylester** $C_{27}H_{53}O_2.C_{27}H_{55}$. Durch alkoholisches Kali wird er in Cerotinsäure und Cerylalkohol zerlegt.

Das gew. Bienenwachs besteht aus einem Gemenge von Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ mit **Palmitinsäure-myricylester** $C_{16}H_{31}O_2.C_{30}H_{61}$. Beim Kochen des Wachses mit Alkohol wird die Cerotinsäure extrahirt, während der Ester hinterbleibt.

Verschiedene andere in den Pflanzen vorkommende Wachsarten sind nur wenig untersucht.

Säureamide.

Die Säureamide entsprechen den Aminen der Alkoholradicale (S. 150). Der Wasserstoff des Ammoniaks kann durch Säureradicale vertreten werden unter Bildung primärer, secundärer und tertiärer Amide.

Die primären Amide entstehen nach folgenden allgemeinen Bildungsweisen:

1) Durch Einwirkung der Säurechloride auf wässeriges Ammoniak:

$$C_2H_3O.Cl + 2NH_3 = \underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_3O.NH_2} + NH_4Cl$$

Es eignet sich dies Verfahren namentlich bei den höhern Fettsäuren (Ber. 15, 1728). Wendet man statt des Ammoniaks Aminbasen an, so erhält man gemischte Amide:

$$C_2H_3O.Cl + \underset{\text{Aethylamin}}{C_2H_5.NH_2} = \underset{\text{Aethylacetamid.}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_3O}\!>\!NH} + HCl$$

In analoger Weise wie die Chloride wirken auf Ammoniak und auf Amine auch die Säureanhydride:

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{(C_2H_3O)_2O} + 2NH_3 = \underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_3O.NH_2} + C_2H_3O.O.NH_4$$

2) Durch Einwirkung von Ammoniak oder der Amine auf Säureester — eine Reaction, die häufig schon in der Kälte stattfindet; am besten erhitzt man in alkoholischer Lösung:

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + NH_3 = \underset{\text{Acetamid}}{C_2H_3O.NH_2} + C_2H_5.OH$$

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + C_2H_5.NH_2 = \underset{\text{Aethylacetamid.}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_3O}{C_2H_5}\!>\!NH} + C_2H_5.OH$$

3) Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren. Es ist dies Verfahren besonders zur Darstellung der flüchtigen Amide geeignet. Anstatt der Ammoniumsalze kann man auch ein Gemenge der Natriumsalze mit Chlorammonium anwenden, wobei zunächst Ammoniumsalze gebildet werden:

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{C_2H_3O.O.NH_4} = \underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_3O.NH_2} + H_2O$$

Eine weit bessere Ausbeute als die Destillation, ergiebt das blosse Erhitzen der Ammoniumsalze auf circa 230° (Ber. 15, 979).

4) Durch Destillation der Fettsäuren mit Rhodankalium:

$$2C_2H_3O.OH + CN.SK = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O.OK + COS.$$

Zweckmässiger ist es, das Gemenge blos zu erhitzen (Ber. 16, 2291 u. 15, 978).

5) Durch Addition von 1 Mol. Wasser zu den Säurenitrilen (Cyaniden der Alkoholradicale):

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + H_2O = \underset{\text{Acetamid.}}{CH_3.CO.NH_2}$$

Man erzielt diese Umwandlung häufig durch Einwirkung von conc. Salzsäure in der Kälte, oder durch Mengen des Nitrils mit Eisessig und conc. Schwefelsäure (Ber. 10, 1061).

Die secundären und tertiären Amide lassen sich nicht nach diesen Methoden darstellen, indem die Säurechloride auf die primären Amide meist nicht einwirken. Man gewinnt sie durch Erhitzen der Alkylcyanide (der Nitrile) mit den Säureanhydriden oder Säuren auf 200°:

$$\underset{\text{Methylcyanid}}{CH_3.CN} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} = \underset{\text{Diacetamid.}}{\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\right>NH}$$

$$CH_3.CN + \underset{\text{Essigsäure-anhydrid}}{(CH_3.CO)_2O} = \underset{\text{Triacetamid.}}{(CH_3.CO)_3N}$$

Die secundären Amide entstehen auch durch Erhitzen der primären Amide mit trockenem Chlorwasserstoff:

$$2C_2H_3O.NH_2 + HCl = \underset{\text{Diacetamid.}}{(C_2H_3O)_2NH} + NH_4Cl$$

Gemischte Amide, welche zugleich Alkoholradicale enthalten, entstehen ferner bei der Zusammenwirkung der gew. Isocyansäureester mit Säuren und Säureanhydriden:

$$\underset{\text{Isocyansäureaethyl.}}{CO:N.C_2H_5} + C_2H_3O.OH = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right>NH + CO_2$$

$$CO:N.C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = \underset{\text{Aethyldiacetamid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right>N.C_2H_5} + CO_2$$

Die Amide der Fettsäure sind meist feste, krystallinische Körper, die sich in Alkohol und Aether lösen. Die niederen Glieder sind auch in Wasser löslich und destilliren unzersetzt. Da sie die basische Amidgruppe enthalten, so vermögen sie direct mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden (wie $C_2H_3O.NH_2.NO_3H$), welche indessen wenig beständig sind, da die basische Natur der Amidgruppe durch das Säureradical stark abgeschwächt ist. Anderseits hat durch das Säureradical die Amidgruppe die Fähigkeit erlangt, ein Wasserstoffatom gegen wenig basische Metalle auszutauschen und so Metallverbindungen zu geben, wie

$$(CH_3.CO.NH)_2Hg \quad \text{Quecksilberacetamid,}$$

welche den Salzen der Isocyansäure CO:NH zu vergleichen sind.

Die Bindung der Amidgruppe mit den Säureradicalen (der Gruppe CO) ist nur eine schwache, im Vergleich zu der

Bindung mit den Alkylen in den Aminen (S. 150). Die Säureamide zersetzen sich daher leicht in ihre Componenten. Es findet dies schon beim Erhitzen mit Wasser statt, leichter beim Kochen mit Alkalien oder Säuren:

$$CH_3.CO.NH_2 + H_2O = CH_3.CO.OH + NH_3.$$

Aehnlich werden auch die primären Amide durch salpetrige Säure zersetzt (v. S. 153), wobei das Ammoniak unter Stickstoff- und Wasserbildung zerfällt:

$$C_2H_3O.NH_2 + NO_2H = C_2H_3O.OH + N_2 + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Brom und Alkalilauge auf die primären Säureamide entstehen Bromamide (Ber. 15, 407 u. 752):

$$C_2H_3O.NH_2 + Br_2 = C_2H_3O.NHBr + HBr,$$

welche weiter Amine bilden (s. S. 152). Beim Erwärmen mit Phosphorsäure-anhydrid oder mit Phosphorchlorid verlieren sie ein Molecül Wasser und gehen in Nitrile (Cyanide der Alkoholradicale) über:

$$CH_3.CO.NH_2 = CH_3.CN + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid findet hierbei zunächst eine Ersetzung des Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome statt; die so gebildeten Chloride, wie $CH_3.CCl_2.NH_2$, verlieren dann weiter beim Erwärmen zwei Molecüle ClH unter Bildung von Nitrilen:

$$CH_3.CCl_2.NH_2 = CH_3.CN + 2HCl.$$

In den gemischten Amiden, welche in der Amidgruppe ausser dem Säureradical noch ein Alkoholradical enthalten, wird in gleicher Weise durch PCl_5 Sauerstoff durch 2Cl ersetzt. Die so entstehenden sog. Amidchloride spalten sehr leicht HCl ab und bilden die Imidchloride:

$$CH_3.CCl_2.NH(C_2H_5) = CH_3.CCl:N(C_2H_5) + HCl.$$

Die Imidchloride regeneriren mit Wasser wieder die Säureamide $CH_3.CCl:N(C_2H_5) + H_2O = CH_3.CO.NH(C_2H_5) + HCl$. Beim Erwärmen aber verlieren sie HCl und geben chlorhaltige Basen:

$$2CH_3.CCl:N(C_2H_5) = C_8H_{15}ClN_2 + HCl.$$

Durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf die Imidchloride entstehen die sog. Amidine (siehe diese):

$$CH_3.CCl:N(C_2H_5) + NH_2.C_2H_5 = CH_3.C\begin{matrix}\nearrow N.C_2H_5 \\ \searrow NH.C_2H_5\end{matrix} + HCl.$$

Thioamide der Säuren, wie Thioacetamid $CH_3.CS.NH_2$ und Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$, entstehen durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf die Säureamide (vgl. S. 252), und durch Addition von H_2S zu den Nitrilen:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + H_2S = \underset{\text{Thioacetamid.}}{CH_3.CS.NH_2}$$

Phenylirte Thioamide, in denen Wasserstoff der Amidgruppe durch Phenyl C_6H_5 ersetzt ist, wie Thioacetanilid $CH_3.CS.NH.C_6H_5$, entstehen aus den Aniliden (siehe diese) mittelst P_2S_5; ferner durch Einwirkung von H_2S auf die Amidchloride, Imidchloride und Amidine, und von CS_2 auf letztere (vgl. Ber. **11**, 506). Die Thioanilide der Ameisensäure, Thioformanilide, entstehen auch durch Addition von H_2S zu den Isonitrilen oder Isocyaniden (der Benzolreihe):

$$\underset{\text{Phenylisocyanid}}{C_6H_5.NC} + H_2S = \underset{\substack{\text{Phenylthioformamid}\\ \text{Thioformanilid.}}}{C_6H_5.NH.CHS}$$

Die Thioamide gleichen den Amiden und werden leicht in Fettsäuren, SH_2 und NH_3 resp. Amine gespalten. Sie zeigen einen mehr säureähnlichen Charakter als die Sauerstoffamide, lösen sich in Alkalien und geben leicht durch Vertretung von 1 H-Atom der Amidgruppe Metallderivate.

Wirkt man auf die Natriumverbindung des Thioacetanilids mit Alkyljodiden ein, so entstehen alkylirte Isothioacetanilide:

$$\underset{\text{Natrium-thioacetanilid}}{CH_3.C\begin{matrix}\nearrow S\\ \searrow N(Na).C_6H_5\end{matrix}} + CH_3J = \underset{\text{Methyl-isothioacetanilid}}{CH_3.C\begin{matrix}\nearrow S.CH_3\\ \searrow N.C_6H_5\end{matrix}} + NaJ,$$

welche als Derivate des mit Thioacetamid isomeren, aber noch nicht im freien Zustande dargestellten sog. Isothioacetamides $CH_3.C\begin{matrix}\nearrow SH\\ \searrow NH\end{matrix}$ zu betrachten sind (Ber. **12**, 1062 u. **16**, 144). Durch Einwirkung von Salzsäure werden die alkylirten Isothioacetanilide in Anilin und Ester der Thioessigsäure gespalten (s. S. 252).

Die gleiche Constitution wie diese Isothioamide besitzen auch die sog. Imidothioaether (s. diese).

Formamid $CHO.NH_2$, das Amid der Ameisensäure, wird durch Erhitzen von ameisensaurem Ammonium auf 230^0 oder von Ameisensäureester mit alkoholischem Ammoniak auf 100^0 gewonnen (Ber. **15**, 980); ferner durch Kochen von Ameisensäure mit Rhodanammonium (Ber. **16**, 2291). Es bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die gegen 200^0 unter theilweiser Zersetzung siedet. Bei raschem Erhitzen zerfällt es in CO und NH_3. Durch Phosphorsäureanhydrid entsteht aus ihm Cyanwasserstoff.

A e t h y l f o r m a m i d $CHO.NH.C_2H_5$ entsteht aus Ameisensäureester und Aethylamin, und durch Destillation eines Gemenges von Chloral und Aethylamin:

$$CCl_3.CHO + NH_2.C_2H_5 = CHO.NH.C_2H_5 + CCl_3H.$$

Eine bei 199° siedende Flüssigkeit.

Acetamid $C_2H_3O.NH_2$ wird durch Erhitzen eines Gemenges von trockenem Natriumacetat mit Salmiak, oder durch Digeriren von Essigsäureester mit alkoh. Ammoniak gewonnen (Ber. 15, 980). Es krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 82—83° und siedet unzersetzt bei 222°. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol, und wird beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Essigsäure und Ammoniak gespalten. Mit Säuren bildet Acetamid unbeständige Verbindungen, wie $C_2H_5NO.NO_3H$ und $(C_2H_5NO)_2.HCl$. Kocht man die wässerige Lösung mit Quecksilberoxyd, so löst sich letzteres auf und beim Erkalten krystallisirt Q u e c k s i l b e r a c e t a m i d $(C_2H_3O.NH)_2Hg$ aus (v. S. 263).

A c e t b r o m a m i d $C_2H_3O.NHBr$ (S. 261) krystallisirt aus Wasser und Aether mit 1 Mol. H_2O in grossen Tafeln und schmilzt wasserfrei bei 108°.

Substituirte Acetamide werden aus den substituirten Essigsäureestern durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak und Verdunsten bei gew. Temperatur gewonnen. C h l o r a c e t a m i d $C_2H_2ClO.NH_2$ schmilzt bei 116° und siedet bei 224—225°. D i c h l o r a c e t a m i d $C_2HCl_2O.NH_2$ schmilzt bei 96° und siedet bei 233—234°. T r i c h l o r a c e t a m i d schmilzt bei 136° und siedet bei 238—239°.

D i a c e t a m i d $(C_2H_3O)_2.NH$, durch Erhitzen von Acetamid im HCl-Strom gewonnen (S. 260), bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, schmilzt bei 59° und siedet bei 210—215°.

T r i a c e t a m i d $(C_2H_3O)_3N$, durch Erhitzen von Acetonitril (Methylcyanid) mit Essigsäureanhydrid auf 200° entstehend (S. 260), schmilzt bei 78—79°.

Von den Amiden der höheren Fettsäuren seien erwähnt:

Propionamid $C_3H_5O.NH_2$ ist dem Acetamid ganz ähnlich, schmilzt bei 75° und siedet bei 210°.

Butyramid $C_4H_7O.NH_2$ krystallisirt in Blättern, die bei 115° schmelzen und bei 216° sieden. **Isobutyramid** schmilzt bei 129°.

Isovaleramid $C_5H_9O.NH_2$, aus gew. Valeriansäure, sublimirt in Blättchen, die in Wasser löslich sind und bei 126° schmelzen.

Laurinamid $C_{12}H_{23}O.NH_2$ schmilzt bei 102°; **Myristinamid** $C_{14}H_{27}O.NH_2$ bei 104°; **Palmitinamid** $C_{16}H_{31}O.NH_2$ bei 107°; **Stearinamid** $C_{18}H_{35}O.NH_2$

bei 109° (Ber. 15, 984 u. 15, 1728). Man erhält diese höheren Amide auch durch Verseifen der Fette mit alkoholischem Ammoniak, wobei die Glycerinester (die Fette) ebenso reagiren wie die Ester der einwerthigen Alkohole.

Cyan-, Sulfo- und Amido-derivate der Säuren.

In den Säuren kann der Wasserstoff der Säureradicale, ähnlich wie in den Kohlenwasserstoffen, durch die einwerthigen Gruppen Sulfo SO_3H, Cyan CN, Amido NH_2 etc. vertreten werden. Die so entstehenden Derivate mit zwei Seitengruppen gehören schon zu den zweiwerthigen Verbindungen und werden theilweise bei den zweiwerthigen Alkoholen und Säuren betrachtet werden, zu deren Darstellung sie als Uebergangsglieder dienen. Wir erwähnen hier nur ihre allgemeinen Bildungsweisen.

Die **Sulfoderivate** der einbasischen Säuren entsprechen ganz den Sulfoverbindungen der Alkoholradicale (S. 145) und entstehen nach analogen Methoden:

1) Durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf die Fettsäuren:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + SO_3 = \underset{\text{Sulfoessigsäure}}{CH_2\langle{}^{SO_3H}_{CO_2H}};$$

oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Nitrile oder Amide der Fettsäuren, wobei letztere zuerst in die Säuren übergeführt werden.

2) Durch Erhitzen der Salze von monosubstituirten Fettsäuren mit Alkalisulfiten in conc. wässeriger Lösung (v. S. 145):

$$CH_2Cl.CO_2K + K.SO_3K = CH_2\langle{}^{CO_2K}_{SO_3K} + KCl.$$

3) Durch Oxydation der den Oxysäuren entsprechenden Thiosäuren mittelst Salpetersäure:

$$\underset{\text{Thioglycolsäure.}}{CH_2\langle{}^{SH}_{CO_2H}} + 3O = CH_2\langle{}^{SO_3H}_{CO_2H}.$$

Wie aus den Formeln ersichtlich, sind diese Sulfosäuren zweibasische Säuren (gemischte Carbon- und Sulfosäuren), und entsprechen den Dicarbonsäuren, wie $CH_2\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$ — Malonsäure. Sie bilden meist krystallinische, in Wasser leicht lösliche und an der Luft zerfliessliche Körper. Ihre Salze

sind meist gut krystallisirbar. Die Sulfogruppe ist in ihnen weniger fest gebunden als in den Sulfosäuren der Alkoholradicale; beim Kochen mit Alkalien werden sie in Oxysäuren übergeführt:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}SO_3H\\CO_2H\end{matrix}\right. + KOH = CH_2\left\langle\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}\right. + SO_3HK.$$

Sulfoessigsäure $CH_2\left\langle\begin{matrix}SO_2.OH\\CO_2H\end{matrix}\right.$ entsteht auch durch Oxydation von Isaethionsäure $CH_2(OH).CH_2.SO_3H$ mit Salpetersäure und wird aus dem leichtlöslichen Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden. Sie krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Wasser in zerfliesslichen Säulen, die gegen 70° schmelzen. Ihr Baryumsalz $CH_2\left\langle\begin{matrix}SO_3\\CO_2\end{matrix}\right\rangle Ba + H_2O$ krystallisirt in Blättchen. Durch PCl_5 entsteht das Chlorid $CH_2\left\langle\begin{matrix}SO_2Cl\\COCl\end{matrix}\right.$, welches durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Thioglycolsäure $CH_2\left\langle\begin{matrix}SH\\CO_2H\end{matrix}\right.$ bildet.

Die Sulfosäuren der höheren Fettsäuren sind nur wenig untersucht.

Die **Cyanderivate** der Fettsäuren entstehen beim Erhitzen der monohalogen-substituirten Säuren (ihrer Salze oder Ester) mit Cyankalium in wässeriger oder alkoholischer Lösung:

$$CH_2Cl.CO_2K + CNK = CH_2\left\langle\begin{matrix}CN\\CO_2K\end{matrix}\right. + KCl.$$

Sie krystallisiren meist nur schwierig und sind wenig beständig. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren gehen sie in zweibasische Säuren über (v. S. 208):

$$\underset{\text{Cyanessigsäure}}{CH_2\left\langle\begin{matrix}CN\\CO_2H\end{matrix}\right.} + 2H_2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{CH_2\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.} + NH_3$$

Cyanameisensäure $CN.CO_2H$ wird im Spätern als Cyankohlensäure betrachtet werden.

Cyanessigsäure $CH_2(CN).CO_2H$, aus Monochloressigsäure, bildet eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische Masse, die gegen 80° schmilzt und gegen 165° sich in CO_2 und Acetonitril $CH_3.CN$ spaltet. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren bildet sie Malonsäure.

Zur Darstellung kocht man Monochloressigsäureester (5 Th.) mit Cyankalium (6 Th.) und Wasser (24 Th.) oder Alkohol bis

der Blausäuregeruch verschwunden ist. Alsdann neutralisirt man mit Schwefelsäure, dampft ein, übersättigt mit Schwefelsäure und entzieht die Cyanessigsäure durch Schütteln mit Aether.

α-Cyanpropionsäure $CH_3.CH(CN).CO_2H$, aus α-Chlorpropionsäure, bildet Isobernsteinsäure. **β-Cyanpropionsäure** $CH_2(CN).CH_2.CO_2H$ giebt gewöhnliche Bernsteinsäure.

Die Amidosäuren, wie Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2H$, werden bei den zweiwerthigen Oxysäuren (der Milchsäurereihe) abgehandelt werden, wo ihre Beziehungen deutlicher zum Ausdruck kommen.

Als Uebergangsglieder zu den zweiwerthigen Alkoholen und Säuren mögen hier die Keton-alkohole und Ketonsäuren Stellung finden. Wie wir gesehen, werden die verschiedenen chemischen Körperfamilien durch besondere Atomgruppen charakterisirt, — die Alkohole durch die Hydroxylgruppe OH, die Aldehyde durch die Aldehydgruppe CHO, die Ketone durch die Ketongruppe CO, die Säuren durch die Carboxylgruppe CO_2H etc. Diese charakteristischen Atomgruppen können nun *zugleich* in ein und demselben Molecül vorhanden sein, und geben so Veranlassung zur Entstehung von Körpern von gemischter Function, — von Aldehyd-alkoholen und Aldehyd-säuren, von Ketonalkoholen und Ketonsäuren etc., — Körper, welche die specifischen Eigenschaften von verschiedenen Körperfamilien zugleich aufweisen.

Keton-alkohole.

1) **Acetylcarbinol** $CH_3.CO.CH_2.OH$, **Acetonalkohol** oder **Acetol**, ist nur in wässeriger Lösung bekannt und entsteht aus Monobromaceton $CH_3.CO.CH_2Br$ durch Einwirkung von Silberoxyd oder Kaliumcarbonat und durch Schmelzen von Rohr- und Traubenzucker mit Aetzkali (Ber. **16**, 837). Ferner kann das Acetol, sein Aethylaether und seine Ester aus den entsprechenden Propargylverbindungen (S. 126) durch Hydratation mittelst $HgBr_2$ (s. S. 72) gewonnen werden:

$$CH{:}C.CH_2.OH + H_2O = CH_3.CO.CH_2.OH.$$

Die Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen schon in der Kälte (vgl. S. 185). Der Aethylaether $C_3H_5O.O.C_2H_5$ siedet bei 128°. Der Acetylester $C_3H_5O.O.C_2H_3O$ entsteht aus Chloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol und

bildet eine bei 172° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,053 bei 11°, die in Wasser leicht löslich ist. Der Benzoylester $C_3H_5O.O.C_7H_5O$ schmilzt bei 24°. Die Ester reduciren alkalische Kupferoxydlösung beim Erwärmen, unter Bildung von α-Milchsäure (Ber. 13, 2344):

$$\underset{\text{Acetol}}{CH_3.CO.CH_2.OH} + O = \underset{\alpha\text{-Milchsäure.}}{CH_3.CH(OH).CO.OH}$$

2) **Diacetonalkohol** $C_6H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2OH$ entsteht aus Diacetonamin (S. 205) durch Einwirkung von salpetriger Säure. Eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,930 bei 25°, welche bei 164° siedet. Mit Schwefelsäure gemengt, bildet er unter Abspaltung von Wasser Mesityloxyd (S. 204).

Die Aldehydalkohole, wie Glycolylaldehyd $CH_2(OH).CHO$ und Aldol, und die Aldehydsäuren, wie Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$, werden bei den entsprechenden zweiwerthigen Alkoholen und Säuren abgehandelt werden.

Ketonsäuren.

Die Ketonsäuren enthalten ausser der säurebildenden Carboxylgruppe CO_2H noch die Ketongruppe CO, und zeigen daher sowohl den Charakter von Säuren als auch von Ketonen, mit allen denselben zukommenden specif. Eigenschaften (s. S. 266). Wir unterscheiden unter den Ketonsäuren, entsprechend der Bezeichnungsweise der mono- und disubstituirten Fettsäuren (v. S. 222 u. 223), die Gruppen der α-, β- und γ-Ketonsäuren, welche sich durch verschiedene Eigenthümlichkeiten von einander unterscheiden:

$$\underset{\alpha\text{-Ketonsäuren}}{R.CO.CO_2H} \qquad \underset{\beta\text{-Ketonsäuren}}{R.CO.CH_2.CO_2H} \qquad \underset{\gamma\text{-Ketonsäuren.}}{R.CO.CH_2.CH_2.CO_2H}$$

Die α- und γ-Ketonsäuren sind auch im freien Zustande ziemlich beständig, während die β-Ketonsäuren nur als Ester beständig sind und bei ihrer Abscheidung leicht Zersetzung erleiden (s. S. 270). Durch nascirenden Wasserstoff werden alle Ketonsäuren in die entsprechenden zweiwerthigen Oxysäuren verwandelt, indem die Ketongruppe in die secundäre Alkoholgruppe umgewandelt wird:

$$CH_3.CO.CO_2H + H_2 = \underset{\alpha\text{-Milchsäure.}}{CH_3.CH(OH).CO_2H}$$

Ihrer Ketonnatur entsprechend, vereinigen sie sich mit den

primären Alkalisulfiten zu krystallinischen Verbindungen, aus welchen sie durch Alkalien oder Säuren wieder abgeschieden werden können.

---

1) α-Ketonsäuren $R.CO.CO_2H$.

In den α-Ketonsäuren ist die Ketongruppe CO direct mit der säurebildenden Carboxylgruppe CO_2H verbunden. Sie können als Verbindungen der Säureradicale mit Carboxyl aufgefasst werden, oder als Derivate der Ameisensäure HCO.OH, in welcher das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch Säureradicale vertreten ist, — daher z. B. für die Säure $CH_3.CO.CO_2H$ die Bezeichnungen Acetylcarbonsäure oder Acetylameisensäure. Die erstere Bezeichnungsweise entspricht auch ihrer allgemeinen synthetischen Bildungsmethode aus den Cyaniden der Säureradicale (S. 249), welche durch Einwirkung von conc. Salzsäure in die entsprechenden Ketonsäuren übergeführt werden können:

$$\underset{\text{Acetylcyanid}}{CH_3.CO.CN} + 2H_2O + HCl = \underset{\text{Acetylcarbonsäure.}}{CH_3.CO.CO_2H} + NH_4Cl$$

Durch nascirenden Wasserstoff werden die α-Ketonsäuren (ihre Ester) in α-Oxysäuren verwandelt (s. oben).

1) **Acetylcarbonsäure** $C_3H_4O_3 = CH_3.CO.CO_2H$, **Brenztraubensäure**, ist zuerst durch Destillation von Traubensäure, Weinsäure und Glycerinsäure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie aus α-Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.CO_2H$ (S. 224) beim Erhitzen mit Wasser und Silberoxyd; ferner aus Acetylcyanid mittelst conc. Salzsäure (s. oben).

Zur Darstellung schmilzt man Weinsäure in einer eisernen Schale bis die Masse sich bräunt und aufschäumt, bringt die erkaltete Schmelze in eine geräumige Retorte und destillirt über freiem Feuer (Ann. **172**, 142). Eine grössere Ausbeute (gegen 60%) ergiebt die Destillation von Weinsäure mit saurem schwefelsaurem Kalium (Ber. **14**, 321). Die Bildung der Brenztraubensäure aus Weinsäure (Traubensäure und Glycerinsäure):

$$\begin{matrix} CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.CO_2H \end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

ist ganz analog den auf Seite 124 erwähnten Umlagerungen.

Die Brenztraubensäure bildet eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, von Essigsäure-ähn-

lichem Geruch. Siedet bei 165—170° unter theilweiser Zersetzung in CO_2 und Brenzweinsäure ($2C_3H_4O_3 = C_5H_8O_4 + CO_2$). Leichter findet diese Umwandlung beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° statt. Die Brenztraubensäure ist einbasisch und bildet Salze, die meist nur schwer krystallisiren.

Beim Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit Wasser, oder wenn man die Säure aus ihren Salzen durch Mineralsäuren ausscheidet, verwandelt sie sich in eine syrupförmige nicht flüchtige Modification, die beim Destilliren Brenzweinsäure bildet.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich die Brenztraubensäure, ähnlich den Ketonen, zu krystallinischen Verbindungen.

Durch nascirenden Wasserstoff (Zn und Salzsäure, oder HJ-Säure) wird sie in gew. α-Milchsäure $CH_3.CH(OH).CO_2H$ übergeführt. Mit PCl_5 bildet sie das Chlorid der α-Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.COCl$ (S. 204). Mit Hydroxylamin entsteht α-Isonitrosopropionsäure (S. 223). Mit CNH verbindet sie sich, gleich allen Ketonkörpern, zu einem Oxycyanide (S. 200), aus welchem α-Oxyisobernsteinsäure gebildet wird. Aehnlich den Ketonen erleidet die Brenztraubensäure leicht Condensationen zu Benzolderivaten (v. S. 204); so entsteht beim Erhitzen mit Baryumhydrat Uvitinsäure $C_9H_8O_4$, durch Einwirkung von Ammoniak aber Uvitoninsäure — ein Derivat des Pyridins. Ferner bildet sie mit den Benzolkohlenwasserstoffen leicht Condensationsproducte (Ber. **14**, 1595).

Mit Brom verbindet sich die Brenztraubensäure zu einem krystallinischen, wenig beständigen Additionsproduct $C_3H_4O_3Br_2$. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° entstehen Substitutionsproducte: Dibrombrenztraubensäure $CBr_2H.CO.CO_2H$ krystallisirt mit $2H_2O$ in grossen rhomb. Tafeln, verliert an der Luft das Krystallwasser und schmilzt dann bei 89°. Tribrombrenztraubensäure $CBr_3.CO.CO_2H$ oder $CBr_3.C(OH)_2.CO_2H$ entsteht auch durch Erhitzen von α-Milchsäure mit Brom und Wasser, krystallisirt mit $2H_2O$ in glänzenden Blättchen, die bei 100° Wasser verlieren und dann bei 90° schmelzen. Durch Erhitzen mit Wasser oder Ammoniak zerfällt sie in Bromoform $CHBr_3$ und Oxalsäure.

2) **Propionylcarbonsäure** $C_2H_5.CO.CO_2H$, aus Propionylcyanid, ist der Brenztraubensäure sehr ähnlich, aber nur im luftverdünnten Raum destillirbar. Durch nasc. Wasserstoff wird sie in α-Oxybuttersäure übergeführt.

3) **Butyrylcarbonsäure** $C_3H_7.CO.CO_2H$, aus Butyrylcyanid, siedet unter geringer Zersetzung bei 180—185° und wird leicht in CO_2 und Buttersäure zerlegt.

---

2) β-Ketonsäuren.

Die β-Ketonsäuren, in denen das Ketonsauerstoffatom mit dem zweiten C-Atom, von der Carboxylgruppe an gerechnet, verbunden ist (s. S. 267), sind im freien Zustande und in ihren Salzen sehr unbeständig, indem sie beim Erwärmen sogleich in CO_2 und Ketone zerfallen. Dagegen sind ihre Ester beständig, können unzersetzt destillirt werden und dienen zu zahlreichen, verschiedenartigen Synthesen.

Das niedrigste Glied dieser Säure, die

Acetylessigsäure $C_4H_6O_3 = CH_3.CO.CH_2.CO_2H$, kann als Essigsäure aufgefasst werden, in welcher ein H-Atom des Methyls durch Acetyl $CH_3.CO$ ersetzt ist, oder als Aceton, in welchem ein H-Atom durch Carboxyl vertreten ist — daher auch die Bezeichnung Acetoncarbonsäure. Man erhält die Säure aus ihren Estern durch Verseifen mit verdünnter Kalilauge in der Kälte, Ausscheiden mit Schwefelsäure aus dem Baryumsalz und Ausschütteln mit Aether (Ber. 15, 1871, 16, 830). Ueber Schwefelsäure eingedunstet, bildet sie eine dicke, stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Beim Erwärmen spaltet sie sich in CO_2 und Aceton:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2H = CH_3.CO.CH_3 + CO_2.$$

Durch salpetrige Säure wird sie sogleich in CO_2 und Isonitrosoaceton (S. 202) zersetzt. Auch ihre Salze sind wenig beständig, können kaum rein abgeschieden werden und erleiden die gleichen Zersetzungen; durch Eisenchlorid werden sie, wie auch die Ester, violett roth gefärbt. Das Na- oder K-Salz findet sich zuweilen im Harn (Ber. 16, 2314).

Der Aethylester $C_3H_5O.CO_2.C_2H_5$ ist direct synthetisch aus Monochloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ durch Ueberführung in das Cyanid und Einwirkung von HCl und Alkohol (v. S. 208) erhalten worden:

$$CH_3.CO.CH_2.CN \text{ giebt } CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5.$$

Man gewinnt ihn aber (zunächst die Natriumverbindung) durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigsäureaethylester (s. unten). Beim Erwärmen mit Alkalien oder

Säuren zerfällt er, wie auch die anderen Estern, analog der freien Säure, in CO_2, Aceton und Alkohol:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2R + H_2O = CH_3.CO.CH_3 + CO_2 + R.OH.$$

Die Ester der Acetylessigsäure besitzen eigenthümlicher Weise einen *säureähnlichen* Charakter; sie lösen sich in Alkalien und bilden salzartige Verbindungen, in denen ein H-Atom durch Metalle vertreten ist. Alle Reactionen derselben beweisen, dass es der Wasserstoff der (an zwei CO-Gruppen gebundenen) Gruppe CH_2 ist, welchem der Charakter eines Säurewasserstoffs zukommt. Die Constitution der Natriumverbindung (und der andern Salze) entspricht der Formel

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$$

Natrium-acetessigsäureaethylester.

Wir sehen hier einen ähnlichen Einfluss der negativen Gruppen CO auf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff (in der Atomgruppirung $CO.CH_2.CO$), wie denjenigen der Nitrogruppe in den Nitroaethanen (v. S. 94). Ein ganz gleiches Verhalten wie in den Acetessigsäureestern zeigt die Gruppe CH_2 in den Estern der Malonsäure $CH_2\langle{}^{CO.OH}_{CO.OH}$ und in allen ähnlich constituirten Verbindungen.

Die Natriumverbindungen der Acetylessigsäureester, welche die Stammsubstanzen zur Gewinnung der freien Ester und ihrer Derivate darstellen, entstehen bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureester. Die Reaction verläuft (beim Essigsäureaethylester) nach der Gleichung:

$$2\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.CHNa.CO.O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5.ONa + H_2.$$

In gleicher Weise entsteht aus Essigsäuremethylester etc. die Na-Verbindung des Acetessigsäuremethylesters.

Aus diesen Natriumverbindungen werden dann durch Säuren die freien Ester abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

In reinem Zustande erhält man die Natrium- und Kaliumverbindungen aus den Acetessigsäureestern, indem man auf letztere mit Kalium und Natrium oder besser mit deren Alkoholaten (in aequivalenter Menge) einwirkt:

$$C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_2H_5.OK = C_4H_4KO_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, reagiren alkalisch und zersetzen sich an der Luft, schneller beim Kochen mit Wasser, ähnlich wie die freien Acetessigsäureester (s. S. 271). Durch verdünnte Säuren werden aus ihnen die Ester wieder abgeschieden. Löst man die Ester in Barytwasser, so werden die entsprechenden Baryumverbindungen gebildet, aus welchen durch doppelte Umsetzung Verbindungen der Schwermetalle erhalten werden können. Letztere entstehen auch direct aus den Acetessigsäureestern mittelst ammoniakalischer Lösungen von Metallsalzen (Ann. **188**, 268).

Darstellung des Acetessigsäure-aethylesters. Man löst in reinem Essigsäure-aethylester (2000 Th.) allmählich metallisches Natrium (60 Th.) auf und destillirt den überschüssigen Essigester ab. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Gemenge von Natriumacetessigester und Natriumaethylat. Die noch flüssige Masse versetzt man mit Essigsäure (von 50%) in geringen Ueberschuss. Das über der wässerigen Lösung ausgeschiedene Oel wird abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt (Ann. **186**, 214 u. **213**, 137). Ueber die Darstellung der trockenen Natriumverbindung s. Ann. **201**, 143.

In den Natriumverbindungen der Acetessigsäureester kann das Natrium durch verschiedene einwerthige Radicale vertreten werden. So entstehen bei der Einwirkung der Alkyljodide (oder Bromide) unter Ausscheidung von NaJ die Verbindungen:

$$CO\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH(CH_3).CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right. \qquad CO\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$$

Methylacetessigsäureester — Aethylacetessigsäureester.

In diesen mono-alkylirten Acetessigsäureestern kann, bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat, wiederum 1 H-Atom durch Natrium ersetzt werden:

$$CO\left\langle\begin{matrix}CH\\CNa(CH_3).CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$$

Natriummethyl-acetessigsäureester.

Lässt man auf diese Natriumverbindungen nochmals Alkyljodide einwirken, so wird eine zweite Alkylgruppe eingeführt, unter Bildung von dialkylirten Acetessigsäureestern, wie

$$CO\left\langle\begin{matrix}CH_3\\C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right. \qquad CO\left\langle\begin{matrix}CH_3\\C\begin{pmatrix}CH_3\\C_2H_5\end{pmatrix}.CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$$

Dimethyl-acetessigester — Methylaethyl-acetessigester.

Zur Ausführung dieser Synthesen ist es nicht nöthig, die reinen Natriumverbindungen darzustellen. Man fügt zu dem Acetessigester die (im 10fachen Volum absoluten Alkohols gelöste) aequivalente Natriummenge und dann das Alkyljodid hinzu und erwärmt. Will man noch ein zweites Alkyl einführen, so wirkt man abermals mit der aequivalenten Natriumalkoholatmenge und dem Alkyljodide ein (Ann. **192**, 153).

Erhitzt man die mono- und dialkylirten Acetessigester mit *verdünnten* wässerigen oder alkohol. Alkalien oder mit Barytwasser, so zerfallen sie, ähnlich wie die Acetessigsäureester (S. 271), unter Bildung von Ketonen (alkylirten Acetonen):

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C(CH_3)H.CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2KOH = \underset{\text{Methylaceton.}}{CO\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2.CH_3\end{matrix}} + CO_3K_2 + C_2H_5.OH$$

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C(CH_3)_2CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2KOH = \underset{\text{Dimethylaceton.}}{CO\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH(CH_3)_2\end{matrix}} + CO_3K_2 + C_2H_5.OH$$

Zugleich findet noch eine andere Spaltung statt, bei welcher neben Essigsäure alkylirte Essigsäuren, d. d. die höheren Fettsäuren (v. S. 209) gebildet werden:

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH(CH_3).CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2KOH = \underset{\text{Essigs. Kalium}}{\begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CO.OK\end{matrix}} + \underset{\text{Propions. Kalium.}}{CH_2(CH_3).CO_2K} + C_2H_5.OH$$

Beide Spaltungsreactionen (die Ketonspaltung und die Säurespaltung) verlaufen meistens gleichzeitig; bei Anwendung von verdünnter Kalilauge oder von Barytwasser überwiegt die Ketonspaltung, während durch sehr concentrirte alkohol. Kalilösung grösstentheils die Säurespaltung bewirkt wird (Ann. **190**, **276**). Beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure (1 Th. Säure mit 2 Th. Wasser) findet unter Entwickelung von CO_2 fast ausschliesslich die Ketonspaltung statt, indem Ketone oder, bei den zweibasischen Ketonsäuren, Ketonmonocarbonsäuren gebildet werden (Ann. **216**, **133**). Eine der Säurespaltung ähnliche Zersetzung erleiden die Acetessigester beim Erhitzen für sich auf etwa 250° oder mit alkoholfreiem Natriumaethylat, wobei anstatt Essigsäure Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ entsteht.

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die Acetylessigester, unter gleichzeitiger Verseifung, in die entsprechenden β-Oxysäuren (der Milchsäurereihe) übergeführt (v. S. 267):

$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5} + H_2 + H_2O = \underset{\beta\text{-Oxybuttersäure.}}{CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H} + C_2H_5.OH$$

Als Ketone verbinden sie sich ferner mit CNH zu Oxycyaniden (v. S. 200), aus denen durch Salzsäure Oxydicarbonsäuren gebildet werden:

$$\underset{\text{Acetessigester}}{\begin{array}{l}CH_3.CO\\ |\\ CH_2.CO_2.C_2H_5\end{array}} \text{ giebt } \underset{\text{Oxycyanid}}{\begin{array}{l}CH_3.C\begin{smallmatrix}CN\\ OH\end{smallmatrix}\\ |\\ CH_2.CO_2.C_2H_5\end{array}} \text{ u. } \underset{\text{Oxybrenzweinsäure.}}{\begin{array}{l}CH_3.C(OH).CO_2H\\ |\\ CH_2.CO_2H\end{array}}$$

Wie durch Natrium, kann in den Acetessigestern der Wasserstoff der Gruppe $CO.CH_2.CO$ auch durch Chlor und Brom direct ersetzt werden. Die so entstehenden Producte, wie

$$\underset{\text{Dichloracetessigester}}{CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5} \text{ u. } \underset{\text{Chlormethylacetessigester}}{CH_3.CO.CCl(CH_3).CO_2.C_2H_5},$$

erleiden durch Alkalien und Säuren eine ganz ähnliche Keton- und Säurespaltung wie die Acetessigester (s. oben). So entstehen aus Dichloracetessigester: Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$ und Dichloressigsäure $CHCl_2.CO_2H$; aus Chlormethylacetessigester entstehen das chlorirte Methylaethylketon $CH_3.CO.CHCl.CH_3$ und α-Chlorpropionsäure $CH_3.CHCl.CO_2H$ etc.

Mit Hydroxylamin bilden alle Acetylessigester Ester der entsprechenden Isonitrosofettsäuren (S. 211). Mit salpetriger Säure bilden sie die Isonitrosoverbindungen $CH_3.CO.C(N.OH).CO_2R$, welche leicht in Isonitrosoaceton und CO_2 zerfallen (v. S. 275); die monoalkylirten Acetessigester zerfallen direct in Isonitrosoacetone (s. S. 202).

Ferner sind die Acetessigester noch zu verschiedenen anderen Reactionen befähigt, bei denen ebenfalls die Gruppe CH_2 in Wirkung kommt. So gehen sie mit den Diazokörpern der Benzolreihe Verbindungen ein, bilden mit Aldehyden Condensationsproducte (Ann. **218**, 170) und vermögen sich auch, ähnlich den Ketonen, direct zu condensiren (Ann. **222**, 4).

Acetessigsäure-aethylester $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_{10}O_3$, Acetessigester, durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäureaethylester entstehend (S. 271), ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 1,0526 bei 20°, die bei 180,8° siedet und mit Wasserdämpfen leicht überdestillirt. Er ist in Wasser nur wenig löslich und reagirt neutral (der Methylester reagirt sauer). Durch Eisenchloridlösung wird er violett gefärbt. Die *Natrium*verbindung $C_6H_9NaO_3$ (S. 272) krystallisirt in langen Nadeln und wird auch durch Erhitzen von Essigsäure-aethylester mit Natriumaethylat erhalten: $2C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = C_6H_9NaO_3 + 2C_2H_5.OH$. Das Kupfersalz $(C_6H_9O_3)_2Cu$ wird als hellgrünes Pulver ge-

fällt. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird der Ester in Aceton, CO_2 und Alkohol gespalten. Beim Erhitzen für sich oder mit Natriumaethylat auf 230—250⁰ zerfällt er in Essigsäure-aethylester und Dehydracetsäure:

$$4C_6H_{10}O_3 = 4C_2H_3O.O.C_2H_5 + C_8H_8O_4.$$

Die so gebildete **Dehydracetsäure** $C_8H_8O_4$, deren Constitution noch unbekannt ist, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 108⁰ und siedet bei 269⁰. In kaltem Wasser und Alkohol schwer, in Aether leicht löslich. Sie reagirt sauer, bildet mit 1 Aeq. der Metalle Salze und scheint einbasisch zu sein. Eine isomere Säure, die Isodehydracetsäure, ist durch Spaltung des durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetessigester entstehenden Condensationsproductes erhalten worden (Ann. **222**, 9).

Durch Natriumamalgam wird der Acetessigester in β-Oxybuttersäure übergeführt. Mit CNH bildet er ein Oxycyanid, aus welchem Oxybrenzweinsäure erhalten wird (S. 274). Durch PCl_5 wird, wie in den Ketonen, der Sauerstoff der CO-Gruppe durch 2 Atome Chlor ersetzt; das so primär gebildete Chlorid $CH_3.CCl_2.CH_2.COCl$ spaltet leicht HCl ab und giebt zwei Chlorcrotonsäuren (S. 240). Mit rauchender Salpetersäure entsteht Isonitrosoessigsäureester (S. 221).

Beim Einleiten von Chlor in Acetessigester entsteht **Dichloracetessigester** $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$, eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei 205—207⁰ siedet. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt er in α-Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$, Alkohol und CO_2; durch Alkalien wird er in Essigsäure und Dichloressigsäure gespalten (Ber. **16**, 1553). **Monochloracetessigester** $C_2H_3O.CHCl.CO_2.C_2H_5$ ist durch Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Acetessigester erhalten worden und siedet bei 194⁰.

Durch Einwirkung von Brom auf Acetessigester werden 1 bis 5 H-Atome durch Brom ersetzt, unter Bildung von **Bromacetessigsäureester**, wie $C_2H_3O.CHBr.CO_2.C_2H_5$; dieselben bilden dicke Flüssigkeiten, die sich beim Erwärmen zersetzen (v. Ann. **219**, 97, Ber. **16**, 1553).

Isonitroso-acetessigester $C_2H_3O.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$ entsteht durch Lösen von Acetessigester in verdünnter Kalilauge, Zufügen von Kaliumnitritlösung (1 Mol. NO_2K) und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure (Ber. **15**, 1326). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, krystallisirt in glänzenden Blättern oder Prismen, schmilzt bei 53⁰ und zersetzt sich beim Erhitzen (S. 274). Er reagirt sauer, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird durch Phenol und Schwefelsäure intensiv roth gefärbt (v. S. 94).

Amido-acetessigester $C_2H_3O.CH(NH_2).CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Acetessigester durch Einwirkung von trockenem oder wässerigem Ammoniak; er schmilzt bei 21° und siedet bei 214°.

Acetessigsäure-methylester $CH_3.CO.CH_2.CO_2.CH_3$, aus Essigsäuremethylester (S. 271), siedet bei 170° und wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Sonst ist er dem Aethylester ganz ähnlich.

Methyl-acetessigsäure-aethylester $CO<\begin{matrix}CH_3\\C(CH_3)H.CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_7H_{12}O_3$ (s. S. 272) (α-Acetyl-propionsäureester), siedet bei 186°; sp. Gew. 1,01 bei 12°. Wird durch Kalilauge leicht in Methylaceton, CO_2 und Alkohol zerlegt. Durch Säurespaltung bildet er Propionsäure. Die freie Methylacetessigsäure, durch Verseifen des Esters mit Alkalien in der Kälte erhalten, ist der Acetessigsäure sehr ähnlich (S. 270).

Dimethyl-acetessigsäureester $CO<\begin{matrix}CH_3\\C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_8H_{14}O_3$, ein in Wasser fast unlösliches Oel, vom sp. Gew. 0,991 bei 16°; siedet gegen 190°. Wird durch wässerige Kalilauge selbst beim Kochen nicht verändert; durch alkoh. Kalilauge aber oder durch Barytwasser zerfällt er in Dimethylaceton, CO_2 und Alkohol. Durch Säurespaltung bildet er Isobuttersäure $(CH_3)_2CH.CO_2H$. Die freie Dimethylacetessigsäure ist krystallinisch aber leicht zersetzlich.

Aethyl-acetessigsäureester $CO<\begin{matrix}CH_3\\CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_8H_{14}O_3$ ist in Wasser schwer löslich, siedet bei 195°; sp. Gew. 0,998 bei 6°. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Zerfällt beim Kochen mit wässerigem Kali in Aethylaceton, CO_2 und Alkohol; durch Säurespaltung bildet er Normalbuttersäure.

Diaethyl-acetessigsäureester $CO<\begin{matrix}CH_3\\C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_{10}H_{18}O_3$ ist in Wasser unlöslich und siedet bei 210—212°; sp. Gew. 0,974 bei 0°. Wird durch wässerige Kalilauge nicht verändert; mit alk. Kali oder mit **Barytwasser aber bildet er Diaethylketon** $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. **Durch Säurespaltung (mit Natriumalkoholat) entsteht Diaethylessigsäure. Die freie Diaethylacetessigsäure ist flüssig und zerfällt beim Destilliren in CO_2 und Diaethylaceton.**

Methylaethyl-acetessigester $CO<\begin{matrix}CH_3\\C(CH_3)(C_2H_5).CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_9H_{16}O_3$ **siedet bei 198°. Giebt durch Spaltung Methylaethylaceton und Methylaethylessigsäure (S. 228).**

Allylacetessigester $CO\langle^{CH_3}_{CH(C_3H_5).CO_2\,C_2H_5} = C_9H_{14}O_3$, durch Einwirkung von Allyljodid auf Natriumacetessigester erhalten, siedet bei 206°; sp. Gew. 0,982 bei 17,5°. Durch Eisenchlorid wird er carmoisinroth gefärbt. Durch Spaltung giebt er Allylaceton und Allylessigsäure (S. 242). Durch Natriumamalgam entsteht eine Allyloxybuttersäure. Durch weitere Einführung von Allyl entsteht der **Diallyl-acetessigester** $CO\langle^{CH_3}_{C(C_3H_5)_2.CO_2.C_2H_5}$, welcher bei 206° siedet und durch Spaltung Diallylaceton und Diallylessigsäure bildet.

In ähnlicher Weise sind durch Einwirkung von Propyljodid. Isopropyljodid, Isobutyljodid, Amyljodid, Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ etc. höhere Acetessigsäureester, und aus ihnen durch Spaltung höhere Ketone und Fettsäuren, durch Addition von H_2 höhere Oxysäuren erhalten worden.

In gleicher Weise wie durch Alkyle kann der Wasserstoff in den Acetessigestern auch durch Säureradicale ersetzt werden, indem man auf die trockenen Na-Verbindungen (in Aether suspendirt) mit Säurechloriden einwirkt; es entstehen so Diketon-monocarbonsäureester. Mit Acetylchlorid entsteht

Acetylacetessigester $C_2H_3O.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$ oder **Diacetylessigester** $^{CH_3.CO}_{CH_3.CO}\rangle CH.CO_2.C_2H_5$. Er siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 210° und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Essigsäure, Acetessigester und CO_2 (Ber. 16, 2762). **Aethyldiacetylessigester** $(CH_3.CO)_2C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$, aus Aethylacetessigester, siedet bei 235°, ist in Kalilauge nicht löslich und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Der mittelst Benzoylchlorid entstehende **Benzoylacetessigester** $^{CH_3.CO}_{C_6H_5.CO}\rangle CH.CO_2R$ zerfällt beim Kochen mit Schwefelsäure in Benzoylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ (Ber. 16, 2239).

Ferner können in die Acetessigester auch Säurereste eingeführt werden, indem man auf die Natriumverbindungen die Ester substituirter Fettsäuren einwirken lässt; es entstehen so Keton-dicarbonsäureester. Mit Chlorameisensäureester entsteht **Acetylmalonsäureester:**

$$C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = C_2H_3O.CH\langle^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2.C_2H_5} + NaCl.$$

Eine bewegliche Flüssigkeit, die gegen 240° siedet (Ann. 214, 35).

Durch Einwirkung von Chloressigsäureester $CH_2Cl.CO_2.C_2H_5$ auf Natriumacetessigester entsteht der

Acetylbernsteinsäureester $CH_3.CO.CH<\begin{smallmatrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{smallmatrix} = C_{10}H_{16}O_5$,

eine bei 254—256° siedende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von conc. wässeriger oder alkoh. Kalilösung wird er grösstentheils in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten:

$$CH_3.CO.CH<\begin{smallmatrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{smallmatrix} + 3H_2O = CH_3.CO.OH + \begin{array}{l}CH_2.CO_2H\\|\\CH_2.CO_2H\end{array} + 2C_2H_5.OH.$$

Beim Kochen mit Barytwasser oder Säuren dagegen erleidet er die Ketonzersetzung (S. 273): Kohlendioxyd wird abgespalten und eine γ-Ketonsäure, die β-Acetylpropionsäure (S. 280) gebildet:

$$CH_3.CO.CH<\begin{smallmatrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{smallmatrix} + 2H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + 2C_2H_5.OH.$$

Beide Spaltungsreactionen verlaufen beim Acetbernsteinsäureester (wie auch bei den höhern Acetdicarbonsäureestern) gew. gleichzeitig, ähnlich wie bei den Acetmonocarbonsäuren (S. 273).

Durch Methylirung des Acetbernsteinsäureesters oder durch Einwirkung von Chloressigsäureester auf Methylacetessigester (seine Na-Verbindung) entsteht

α-Methyl-acetbernsteinsäureester $CH_3.CO.\begin{array}{l}CH_2.CO_2.C_2H_5\\|\\C(CH_3).CO_2.C_2H_5\end{array} = C_{11}H_{18}O_5$.

Er siedet bei 263° und giebt durch Säurespaltung Methylbernsteinsäure (gew. Brenzweinsäure), durch Ketonspaltung (Abtrennung von CO_2) aber β-Acetylbuttersäure (S. 281):

$$\begin{array}{l}CH_2.CO_2H\\|\\CH(CH_3).CO_2H\end{array} \quad u. \quad CH_3.CO.CH<\begin{smallmatrix}CH_2.CO_2H\\CH_3\end{smallmatrix}$$

Brenzweinsäure — β-Acetylbuttersäure.

Durch Einwirkung von α-Brompropionsäureester $CH_3.CHBr.CO_2.C_2H_5$ auf Acetessigester entsteht der isomere

β-Methyl-acetbernsteinsäureester $\begin{array}{l}CH(CH_3).CO_2.C_2H_5\\|\\CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5\end{array} = C_{11}H_{18}O_5$,

welcher ebenfalls bei 262—263° siedet und durch Säurespaltung Methylbernsteinsäure, durch Ketonspaltung aber β-Acetylisobuttersäure $\begin{smallmatrix}CH_3.CO.CH_2\\CH_3\end{smallmatrix}>CH.CO_2H$ (S. 281) bildet. Durch Methylirung von β-Methylacetbernsteinsäureester entsteht

Dimethyl-acetbernsteinsäureester $CH_3.CO.\begin{array}{l}CH(CH_3).CO_2.C_2H_5\\|\\C(CH_3).CO_2.C_2H_5\end{array}$,

welcher durch Säurespaltung symm. Dimethylbernsteinsäure bildet.

Durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumacetessigester entsteht der

Acetylglutarsäureester $CH_3.CO.CH{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$

und daraus durch Abspaltung von Acetyl die Glutarsäure, d. h. normale Brenzweinsäure $CH_2(CH_2.CO_2H)_2$.

In analoger Weise lassen sich zahlreiche andere zweibasische Ketonsäuren gewinnen (Ann. **216**, 39 u. 127).

Lässt man auf die Natriumverbindung des Acetbernsteinsäureesters wiederum Chloressigsäureester einwirken, so entsteht **Acettricarballylsäureester**:

$$\underset{\text{Natriumacetbernsteinsäureester}}{CH_3.CO.CNa{<}\begin{matrix}CH_2.CO_2R\\CO_2R\end{matrix}} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Acettricarballylsäureester}}{CH_3.CO.C{-}\begin{matrix}CH_2.CO_2R\\CH_2.CO_2R,\\CO_2R\end{matrix}}$$

welcher durch Säurespaltung Essigsäure und Tricarballylsäure $CH{-}\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$ bildet. In analoger Weise können auch andere Ketontricarbonsäuren und Tricarbonsäuren gewonnen werden.

Wirkt man mit Jod auf Natriumacetessigester ein, so entsteht **Diacetylbernsteinsäureester** $C_{12}H_{18}O_6$:

$$\begin{matrix}CH_3.CO.CHNa.CO_2R\\CH_3.CO.CHNa.CO_2R\end{matrix} + 2J = \begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2R\\|\\CH_3.CO.CH.CO_2R\end{matrix} + 2NaJ,$$

ein krystallinischer Körper, der bei 78° schmilzt. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht bildet er Carbopyrotritarsäure $C_8H_8O_5$, eine einbasische Säure, welche bei 230° schmilzt und weiter in CO_2 und Pyrotritarsäure oder Uvinsäure $C_7H_8O_3$ zerfällt. Letztere entsteht auch durch Destillation von Weinsäure (neben Brenztraubensäure) und durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Baryt. Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 135° und giebt mit Aetznatron geschmolzen Benzoësäure. Beide Säuren sind wahrscheinlich ungesättigte Ketoncarbonsäuren (Ber. 17, 64, 317).

Aehnlich wie aus Essigsäureester durch Natrium Acetessigester, so entsteht aus Propionsäureester $CH_3.CH_2.CO_2R$ **Propionylpropionsäureester** $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2R$ — der Ester einer γ-Ketonsäure (s. S. 281).

In analoger Weise wird aus Bernsteinsäureaethylester durch Natrium oder Natriumaethylat der sog. **Succinylbernsteinsäureester** $C_{12}H_{16}O_6$ gebildet (Ann. **211**, 306, Ber. **16**, 1411):

$$\begin{matrix} & CH_2.CO.CH.CO_2.C_2H_5\\ & |\qquad\quad |\\ C_2H_5.CO_2.CH.CO\,.\!\!\! & CH_2\end{matrix}$$

Succinylbernsteinsäureester.

Derselbe entsteht ebenfalls aus Bromacetessigester $CH_3.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$ durch Einwirkung von Ammoniak, Natrium oder Natriumaethylat (Ber. **16**, 133, 1554). Er krystallisirt in grossen triklinen Prismen und schmilzt bei 126—127⁰. In Wasser unlöslich, löst er sich leicht in Alkohol, Aether etc. zu einer hellblau fluorescirenden Flüssigkeit. Durch Eisenchlorid wird die alkoh. Lösung kirschroth gefärbt. Zwei Atome Wasserstoff (der CH-Gruppen) können in ihm durch Metalle vertreten werden. Durch Verseifen mit verdünnten Alkalien bei Luftabschluss entsteht die freie **Succinylbernsteinsäure** $C_6H_6O_2(CO_2H)_2$, und durch Abspaltung von CO_2 die sog. **Succinylpropionsäure** $C_6H_7O_2.CO_2H$ und das **Diketon** $C_6H_8O_2$ (isomer mit Chinontetrahydrür). Bei der Einwirkung von Brom auf Succinylbernsteinsäureester wird durch Entziehung von 2 H-Atomen der sog. **Chinonhydrodicarbonsäureester** $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4O_2(CO_2.C_2H_5)_2$ gebildet, welcher auch durch Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat auf Dibromacetessigester erhalten wird (Ann. **219**, 78). Derselbe schmilzt bei 133⁰ und giebt durch Verseifung die freie **Chinonhydrodicarbonsäure** $C_6H_4O_2(CO_2H)_2$, welche beim Destilliren Hydrochinon $C_6H_6O_2$, mit Brom B r o m a n i l $C_6Br_4O_2$ und mit Salpetersäure Nitranilsäure bildet. Alle diese Körper enthalten eine aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehende geschlossene Kette, stehen mithin in naher Beziehung zum Benzol und vermögen daher leicht wahre Benzolderivate (Hydrochinon, Bromanil) zu bilden. Eine andere Benzolverbindung, die Oxyuvitinsäure, ist durch Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigester erhalten worden.

---

3) γ-Ketonsäuren.

Die γ-Ketonsäuren, in denen das Ketonsauerstoffatom mit dem dritten C-Atom, von der Carboxylgruppe an gerechnet, verbunden ist (v. S. 267), sind im Unterschiede zu den β-Ketonsäuren im freien Zustande auch beim Erhitzen beständig. Durch Aufnahme von 2 H-Atomen bilden sie γ-Oxysäuren, welche sogleich in Lactone übergehen (s. diese).

β-Acetylpropionsäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H = C_5H_8O_3$, **Lävulinsäure**, ist isomer mit der Methylacetessigsäure, welche als α-Acetylpropionsäure bezeichnet werden kann (s. S. 276). Sie entsteht aus Acetbernsteinsäureester (S. 278) beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser; ferner aus Rohrzucker, Lävulose, Inulin, Cellulose und arabischem Gummi beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Auch Dextrose und Milchzucker bilden bei stärkerer Einwirkung Lävulinsäure (Ann. **206**, 226).

Zur *Darstellung* erhitzt man 1 Kilo Zucker mit 1 Kilo Wasser und 100 Gr. Schwefelsäure im Wasserbade einige Tage, so lange sich noch braune Huminsubstanzen abscheiden, presst den erhaltenen Brei aus, wäscht ihn mit etwas Wasser und extrahirt die Flüssigkeit mit Aether. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Lävulinsäure wird durch Destillation gereinigt (Ann. **206**, 207 u. 210; **208**, 105).

Die Lävulinsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und erstarrt zu einer blättrigen Krystallmasse. Schmilzt bei 33,5° und siedet unter geringerer Zersetzung bei 239°; durch Spuren von Feuchtigkeit wird der Schmelzpunkt leicht erniedrigt. Die Molecularrefractionen der freien Säure und ihrer Ester bestätigen ihre Auffassung als Ketonsäure (v. S. 45). Dementsprechend bildet sie mit Hydroxylamin die γ-Isonitrosovaleriansäure (S. 227).

Ihr Calciumsalz $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$ bildet feine Nadeln; das Baryumsalz trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Der Methylester $C_5H_7(CH_3)O_3$ siedet bei 191°, der Aethylester bei 200°.

Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 150—200° wird die Lävulinsäure in normale Valeriansäure verwandelt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der γ-Oxyvaleriansäure, welche in freiem Zustande ausgeschieden Valerolacton bildet.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird die Lävulinsäure (entsprechend den Oxydationsregeln der Ketone, S. 200) zu Essigsäure und Malonsäure, anderseits zu Bernsteinsäure und CO_2 oxydirt.

β-Acetylbuttersäure $CH_3.CO.CH\langle{}^{CH_3}_{CH_2.CO_2H} = C_6H_{10}O_3$, aus α-Methylacetbernsteinsäureester (S. 278), bildet eine bei 242° siedende Flüssigkeit, die bei —12° krystallinisch erstarrt. Ihr Aethylester siedet gegen 205°. Die isomere

β-Acetylisobuttersäure ${}^{CH_3.CO.CH_2}_{CH_3}\rangle CH.CO_2H = C_6H_{10}O_3$, aus β-Methylacetbernsteinsäureester (S. 278), bildet eine gegen 248° siedende Flüssigkeit. Ihr Aethylester siedet gegen 207°.

Beide Säuren werden beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu CO_2 und Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) oxydirt.

β-Propionylpropionsäure $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H = C_6H_{10}O_3$ ist bisher nur als Ester bekannt. Letzterer entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Propionsäureester (S. 279), bildet eine

angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 198—200° siedet, und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Eine δ-Ketonsäure ist die

γ-Acetylbuttersäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H = C_6H_{10}O_3$, welche aus Acetglutarsäureester (S. 279) durch Abspaltung von CO_2 erhalten wird, bei 13° schmilzt und bei 275° siedet. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihr das Salz der δ-Oxycapronsäure, die ein δ-Lacton bildet (Ann. **216**, 127).

Ungesättigte Ketonsäuren.

Dieselben entstehen aus den bromirten Alkylacetessigestern durch Einwirkung von alkoholischem Kali, oder beim Erhitzen für sich oder mit Wasser:

$$CH_3.CO.\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}Br.CO_2R \quad \text{giebt} \quad CH_3.CO.\overset{\overset{CH_2}{\|}}{C}.CO_2H$$

und können daher als Acetylacrylsäuren bezeichnet werden (Ber. **16**, 486, 1870).

Acetylacrylsäure $C_5H_6O_3 = C_2H_3O.C{\lessgtr}^{CH_2}_{CO_2H}$ (Tetrinsäure), ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in langen Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 189° und siedet bei 262°. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Mit Brom bildet sie ein Additionsproduct.

α-Acetylcrotonsäure $C_6H_8O_3 = C_2H_3O.C{\lessgtr}^{CH.CH_3}_{CO_2H}$ (Pentinsäure), aus Bromaethylacetessigester durch Erhitzen auf 100° entstehend (durch Abspaltung von C_2H_5Br), schmilzt bei 126,5°, sublimirt in feinen Nadeln und wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt.

Cyanverbindungen.

Die einwerthige Cyangruppe CN, in welcher der dreiwerthige Stickstoff mit drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist N≡C—, vermag eine grosse Menge von verschiedenartigen Verbindungen zu bilden. In ihrem chemischen Charakter zeigt sie in gewissen Beziehungen eine grosse Aehnlichkeit mit den Halogenen, dem Chlor, Brom und Jod. Gleich letzteren bildet sie mit Wasserstoff eine Säure und vereinigt sich mit den Metallen zu Salzen, die den Haloidsalzen sehr ähnlich und häufig mit ihnen isomorph sind. So krystallisiren die Alkalisalze in Würfeln und das Cyansilber

gleicht ganz dem Chlorsilber. Kalium und Natrium verbrennen in Cyangas, wie in Chlor, unter Bildung von Cyaniden. Als einwerthige Gruppe ist das Cyan CN im freien Zustande nicht existenzfähig, sondern verdoppelt sich, gleich allen andern einwerthigen Gruppen (wie CH_3), wenn es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird, zu dem Molecül **Dicyan** $C_2N_2 = NC\text{–}CN$.

In den organischen Cyanverbindungen, in welchen die Cyangruppe an Alkyle gebunden ist, ist die Bindung der Cyangruppe eine sehr feste. Dagegen kann das Stickstoffatom der Cyangruppe leicht als Ammoniak abgetrennt werden, wobei das Kohlenstoffatom in die Carboxylgruppe CO_2H übergeht — ein für die Cyanverbindungen charakteristisches Verhalten. Es geschieht dies durch Aufnahme von Wasser, besonders leicht beim Kochen mit Säuren und Alkalien:

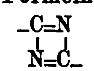
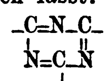
$$R\text{–}CN + 2H_2O = R\text{–}CO.OH + NH_3.$$

Eine theilweise Trennung des Sticktoffs findet durch nascirenden Wasserstoff statt, wobei Amine gebildet werden:

$$CH{\equiv}N + 2H_2 = CH_3\text{–}NH_2.$$

Aehnlich kann sich auch ein Sauerstoffatom in die CN-Gruppe einschieben — vergl. Cyansäure.

Auf einer ähnlichen partiellen Trennung beruht auch die Condensation der Cyangruppe zu polymeren Cyancomplexen, wie **Dicyan** C_2N_2 und **Tricyan** C_3N_3, deren Structur sich durch folgende Formeln ausdrücken lässt:

 und 

Dicyan, zweiwerthig. Tricyan, dreiwerthig.

Zu einer solchen Polymerisirung sind sehr viele Cyanverbindungen leicht befähigt.

Ausser diesen sog. eigentlichen Cyanverbindungen existiren noch isomere Pseudo- und Iso-cyanverbindungen, welche wir im Weiteren (bei den Cyansäuren und Carbylaminen) betrachten werden.

In der Cyangruppe ist das Stickstoffatom dreiwerthig; man kann dieselbe als Ammoniak auffassen, in welchem die Wasserstoffatome durch Kohlenstoff ersetzt sind. Es erklärt

sich hieraus die Fähigkeit vieler Cyanverbindungen, sich ähnlich den Amiden direct mit den Haloidsäuren, wie auch mit vielen Metallchloriden, zu Ammonium-artigen Verbindungen zu vereinigen:

$$CH_3.CN.HCl = CH_3.C{\equiv}N{<}^{H}_{Cl}$$

welche indess nur wenig beständig sind. Vielleicht ist jedoch eine Einschiebung des Halogenwasserstoffs in die CN-Gruppe (wie in $CH_3.CCl{=}N.CH_3$) anzunehmen (vergl. S. 261).

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung der Cyanverbindungen dient das gelbe **Blutlaugensalz** und das Cyankalium, welches durch Glühen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Kalihydrat oder Pottasche gewonnen wird (siehe Lehrbuch der anorganischen Chemie). Die directe Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff zu Cyan findet nur schwierig statt. Man erreicht sie durch Ueberleiten von Stickstoff über ein glühendes Gemenge von Kohle und metallischem Kalium oder Kaliumcarbonat, wobei Cyankalium gebildet wird. Reichlicher ist die Ausbeute, wenn man Ammoniakgas über das Gemenge leitet. Auch durch Glühen von Kohle in Ammoniakgas entsteht Cyanammonium:

$$C + 2NH_3 = CN.NH_4 + H_2.$$

Alle diese Verfahren sind jedoch in der Praxis nicht anwendbar.

Freies Cyan oder **Dicyan** $C_2N_2 = NC.CN$ findet sich in geringer Menge in den Hohofengasen und wird durch Glühen von Silber- oder Quecksilbercyanid gewonnen:

$$Hg(CN)_2 = C_2N_2 + Hg.$$

Theoretisch wichtig ist seine Bildung beim Glühen von oxalsaurem Ammonium:

$$\begin{array}{l}CO.O.NH_4\\|\\CO.O.NH_4\end{array} = \begin{array}{l}CN\\|\\CN\end{array} + 4H_2O;$$

wonach es als Nitril der Oxalsäure zu betrachten ist.

Das Dicyan ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes und giftiges Gas, vom sp. Gew. 26 (H = 1). Beim Abkühlen auf —25°, oder bei mittlerer Temperatur unter einem Druck von 4 Atmosphären, verdichtet es sich zu einer beweglichen Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,866, die bei —34° krystallinisch

erstarrt und bei —21° siedet. Es brennt mit blauer, röthlich gesäumter Flamme. Wasser löst 4 Vol., Alkohol 23 Vol. des Gases. Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel und zersetzen sich zu oxalsaurem und ameisensaurem Ammonium, Cyanwasserstoff und Harnstoff, unter Ausscheidung eines braunen Körpers — der sog. Azulmsäure $C_4H_5N_5O$. In wässeriger Kalilösung löst sich das Dicyan zu Cyankalium und isocyansaurem Kalium. Während bei diesen Reactionen eine Spaltung des Dicyanmolecüls stattfindet, bildet sich bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd in der wässerigen Lösung nur Oxamid:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}.$$

Bei Gegenwart von Mineralsäuren entsteht Oxalsäure: $C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_4H_2 + 2NH_3$. Beim Erwärmen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht Glycocoll:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}.$$

Mit Schwefelwasserstoff verbindet sich Dicyan zu Flaveanwasserstoff $C_2N_2.H_2S = \begin{matrix} CN \\ | \\ CS.NH_2 \end{matrix}$ und Rubeanwasserstoff $C_2N_2.2H_2S = \begin{matrix} CS.NH_2 \\ | \\ CS.NH_2 \end{matrix}$; ersterer bildet gelbe, letzterer rothe Krystalle.

Beim Erhitzen des Quecksilbercyanids hinterbleibt eine amorphe dunkle Substanz, das Paracyan, ein polymeres Cyan $(C_2N_2)_n$, das durch starkes Erhitzen wieder in Dicyan zurückgewandelt wird. Mit Kalilauge bildet es cyansaures Kalium.

Cyanwasserstoff CNH, **Blausäure**, bildet sich aus verschiedenen Pflanzentheilen, welche Amygdalin enthalten (wie aus Kirschkernen, bittern Mandeln, Kirschlorbeerblättern), beim Stehen derselben mit Wasser, wobei das Amygdalin eine Gährung erleidet und in Cyanwasserstoff, Zucker und Bittermandelöl zerfällt. Theoretisch wichtig ist seine Bildung beim Erhitzen von ameisensaurem Ammonium:

$$CHO.O.NH_4 = CHN + 2H_2O,$$

nach welcher Reaction er als Nitril der Ameisensäure zu betrachten ist. Aus Cyangas C_2N_2 entsteht Cyanwasserstoff,

wenn man auf dessen Gemenge mit Wasserstoff die dunkle electrische Entladung einwirken lässt ($C_2N_2+H_2=2CNH$). Man gewinnt den Cyanwasserstoff aus den Metallcyaniden durch Destillation mit Mineralsäuren.

Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,697 bei 18^0, die bei —15^0 krystallinisch erstarrt und bei +26,5^0 siedet. Er besitzt einen eigenthümlichen, dem Bittermandelöl ähnlichen Geruch und ist äusserst giftig.

Zur Darstellung von wässeriger Blausäure verfährt man folgendermassen. Fein gepulvertes Blutlaugensalz (10 Th.) wird mit einem erkalteten Gemenge von Schwefelsäure (7 Th.) und Wasser (10 bis 40 Th., je nach der gewünschten Stärke der Blausäure) übergossen und aus einem mit einem Kühler verbundenen Kolben im Sandbade destillirt. Die Zersetzung des Blutlaugensalzes verläuft nach der Gleichung:

$$2FeCy_6K_4 + 3SO_4H_2 = Fe_2Cy_6K_2 + 3SO_4K_2 + 6CNH;$$

man erhält mithin die Hälfte des im Ferrocyankalium enthaltenen Cyans als Cyanwasserstoff.

Aus der wässerigen Blausäure lässt sich die wasserfreie durch fractionirte Destillation und Entwässern mittelst Chlorcalcium gewinnen.

Die wässerige Blausäure zersetzt sich sehr leicht beim Stehen, unter Bildung brauner Körper und von ameisensaurem Ammonium; bei Gegenwart einer geringen Menge starker Säuren ist sie beständiger. Mit Alkalien oder Mineralsäuren erwärmt, zerfällt sie in Ameisensäure und Ammoniak:

$$CNH + 2H_2O = CHO.OH + NH_3.$$

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird Cyanwasserstoff in Methylamin verwandelt (s. S. 283).

Der Cyanwasserstoff ist eine schwache Säure und färbt blauen Lackmus schwach röthlich. Aehnlich den Halogenwasserstoffen reagirt er mit Metalloxyden unter Bildung von Metallcyaniden. Aus der Lösung von Silbernitrat fällt er Silbercyanid CNAg als weissen käsigen Niederschlag*).

*) Im Cyanwasserstoff ist der durch Metalle ersetzbare Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden, während gewöhnlich nur dem Hydroxylwasserstoff (in den Säuren und Alkoholen) die Fähigkeit zukommt durch Metalle ersetzt zu werden. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Acetylene, die Nitroaethane (S. 94), die Acet-

Zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure im freien Zustande oder in ihren löslichen Metallsalzen, sättigt man die Lösung mit Kalilauge, fügt eisenoxydhaltige Eisenoxydulsalzlösung hinzu und kocht kurze Zeit Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, um die gefällten Eisenoxyde zu lösen; ungelöst bleibendes Berlinerblau beweist die Anwesenheit von Cyanwasserstoff. Noch empfindlicher ist folgende Reaction. Man fügt zu der Blausäurelösung einige Tropfen gelbes Schwefelammonium und verdampft zur Trockniss; es hinterbleibt dann Schwefelcyanammonium, das Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth färbt.

Trockener Cyanwasserstoff vermag sich direct mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen zu vereinigen (S. 284), zu krystallinischen Verbindungen, wie CHN.HCl, die in Wasser und Aether leicht löslich sind. Die wässerige Lösung zersetzt sich rasch unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniumsalzen. Aehnlich verbindet sich Cyanwasserstoff auch mit einigen Metallchloriden, wie Fe_2Cl_6, $SbCl_5$.

Halogenverbindungen des Cyans.

Die Halogenverbindungen des Cyans entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Metallcyanide. Das Chlorid und das Bromid vermögen sich zu Tricyaniden zu condensiren, in denen die Tricyangruppe C_3N_3 (vergl. S. 283) anzunehmen ist.

Cyanchlorid CNCl entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf wässerige Blausäure. Es ist eine bewegliche Flüssigkeit, die bei -5^0 krystallinisch erstarrt und bei $+15,5^0$ siedet. Sie ist schwerer als Wasser und nur wenig darin löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Dämpfe

---

essigsäureester (S. 271) und die analog constituirten Malonsäureester. In diesen Körpern sind meist 2 oder 3 Kohlenstoffaffinitäten an negative Elemente oder Gruppen gebunden, und zeigen sie auch darin ein analoges Verhalten, dass ihre mit den Alkalimetallen gebildeten Salze weniger beständig sind, als die mit den Schwermetallen.

Ferner vermag auch an Sticktoff gebundener Wasserstoff als Säurewasserstoff zu functioniren, wenn 2 Affinitäten des Stickstoffs an negative Gruppen gebunden sind, wie in den Imiden:

$$CO{:}NH \quad \text{und} \quad \begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\!>\!NH.$$

besitzen einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und wirken äusserst giftig.

Zur Darstellung sättigt man eine concentrirte wässerige Lösung von Quecksilbercyanid mit Chlorgas in der Kälte. Das beim Erwärmen entweichende Cyanchlorid leitet man, um es von freiem Chlor zu befreien, durch eine mit Kupferspähnen gefüllte Röhre. Oder man sättigt stark gekühlte Blausäure (20 % CNH enthaltend) mit Chlorgas, trennt das ausgeschiedene ölförmige Cyanchlorid ab und destillirt es zur Entfernung überschüssiger Blausäure über Quecksilberoxyd.

Das Cyanchlorid verbindet sich mit verschiedenen Metallchloriden. Mit Ammoniak bildet es Chlorammonium und Cyanamid $CN.NH_2$. Durch Alkalien wird es in Metallcyanide und isocyansaure Salze zerlegt.

Tricyanchlorid $C_3N_3Cl_3$, festes Chlorcyan, bildet sich beim Aufbewahren von flüssigem Chlorcyan in zugeschmolzenen Röhren. Direct entsteht es beim Einleiten von Chlor in eine aetherische Lösung von Cyanwasserstoff oder in wasserfreie Blausäure bei directem Sonnenlicht. Ferner bei der Destillation von Cyanursäure $C_3O_3N_3H_3$ mit Phosphorchlorid. Es krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 145° und siedet bei 190°. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Dampfdichte beträgt 92 (H = 1). Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird es in Chlorwasserstoff und Cyanursäure zerlegt:

$$C_3N_3Cl_3 + 3H_2O = C_3N_3(OH)_3 + 3HCl.$$

Cyanbromid CNBr entsteht bei der Einwirkung von Brom auf wasserfreie Blausäure oder auf Quecksilbercyanid:

$$Hg(CN)_2 + 2Br_2 = HgBr_2 + 2CNBr.$$

Ein sehr leicht flüchtiger, krystallinischer Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Erhitzt man wasserfreies Cyanbromid oder die ätherische Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140°, so verwandelt es sich in das polymere **Tricyanbromid** $C_3N_3Br_3$. Letzteres wird leichter durch Erhitzen von trockenem gelben oder rothen Blutlaugensalz mit Brom auf 250° gewonnen (Ber. 16, 2893) und bildet ein amorphes weisses Pulver, das in Aether und Benzin löslich ist. Es schmilzt über 300° und ist bei höherer Temperatur flüchtig. An feuchter Luft, schneller beim Kochen mit Wasser, zersetzt es sich in HBr und Cyanursäure.

Cyanjodid CNJ wird durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilbercyanid (1 Mol.) mit Jod (2 Mol.) gewonnen; oder man trägt in conc. wässerige Cyankaliumlösung Jod ein und entzieht das gebildete Cyanjodid durch Schütteln mit Aether. Es besitzt einen sehr scharfen Geruch, löst sich in Wasser, Alkohol und

Aether und sublimirt schon gegen 45^0, ohne zu schmelzen, in glänzenden weissen Nadeln. Mit Ammoniak bildet es Cyanamid und Ammoniumjodid.

Metallverbindungen des Cyans.

Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen sind schon in der anorganischen Chemie abgehandelt worden; es soll daher hier nur auf einige Verallgemeinerungen hingewiesen werden.

Die Eigenschaften und Bildungsweisen der Metallcyanide sind sehr verschieden. Die Cyanide der Alkalimetalle können durch directe Einwirkung dieser Metalle auf Cyangas erhalten werden; so verbrennt Kalium in Cyangas mit rothem Licht zu Cyankalium: $C_2N_2 + K_2 = 2CNK$. Die stark basischen Metalle lösen sich in Cyanwasserstoff unter Ausscheidung von Wasserstoff zu Cyaniden. Allgemeiner ist ihre Bildung bei der Einwirkung von Blausäure auf Metalloxyde und Metallhydroxyde: $2CNH + HgO = Hg(CN)_2 + H_2O$. Die unlöslichen Cyanide der Schwermetalle werden am besten durch doppelte Umsetzung der Metallsalze mit Cyankalium gewonnen.

Die Cyanide der leichten Metalle, namentlich der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind in Wasser leicht löslich, reagiren alkalisch und werden durch Säuren, selbst Kohlensäure, zerlegt, unter Ausscheidung von Cyanwasserstoff; dagegen sind sie selbst in der Glühhitze sehr beständig und erleiden keine Zersetzung. Die Cyanide der schweren Metalle sind dagegen in Wasser meist unlöslich und werden nur durch starke Säuren oder gar nicht zerlegt; beim Glühen erleiden die Cyanide der edlen Metalle Zersetzung, indem sie in Cyangas und Metalle zerfallen.

Unter den einfachen Metallcyaniden seien erwähnt:

K a l i u m c y a n i d KCN krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern, und schmilzt in der Rothgluth zu einer hellen Flüssigkeit. Es zerfliesst an feuchter Luft und scheidet (durch Einwirkung der Kohlensäure) Cyanwasserstoff aus. In absolutem Alkohol ist es kaum löslich, leicht aber in wässerigem Alkohol. Chemisch reines Cyankalium erhält man am besten durch Einleiten von Cyanwasserstoff in die alkoholische Lösung von Kalihydrat (in 90 % Alkohol). Auf 3 Th. gelben Blutlaugensalzes (vgl. S. 286) nimmt man 1 Th. KOH. Es scheidet sich dann das Cyankalium als Pulver oder Gallerte

ab, die man auf einem Filter absaugt. Das in der Technik vorkommende sog. Liebig'sche Cyankalium enthält neben Cyankalium auch isocyansaures Kalium und wird durch Glühen eines Gemenges von trockenem Blutlaugensalz (8 Th.) mit reiner Pottasche (3 Th.) gewonnen, nach der Gleichung:

$$FeCy_6K_4 + CO_3K_2 = 5KCy + CNOK + CO_2 + Fe.$$

Gegenwärtig gewinnt man chemisch reines Cyankalium durch blosses Glühen von Blutlaugensalz:

$$Fe(CN)_6K_4 = 4KCN + FeC_2 + N_2.$$

Man trennt das Cyankalium von dem äusserst fein vertheilten Kohlenstoffeisen durch Filtration des geschmolzenen Flusses durch poröse Thontiegel.

Die wässerige oder alkoholische Lösung bräunt sich an der Luft und zersetzt sich, schneller beim Kochen, in ameisensaures Kalium und Ammoniak. Beim Schmelzen an der Luft, wie auch mit leicht reducirbaren Metalloxyden, nimmt das Cyankalium Sauerstoff auf und verwandelt sich in isocyansaures Kalium. Mit Schwefel geschmolzen bildet es Schwefelcyankalium.

Ammoniumcyanid $NH_4.CN$ entsteht: durch directe Vereinigung von CNH mit Ammoniak, beim Erhitzen von Kohle in Ammoniakgas, beim Durchleiten von Kohlenoxyd und Ammoniak durch glühende Röhren. Man erhält es am besten durch Sublimation eines Gemenges von Cyankalium oder trockenem Ferrocyankalium mit Salmiak. In wässeriger Lösung gewinnt man es durch Destillation der Lösung von Ferrocyankalium und Salmiak. Es bildet farblose Würfel, ist in Alkohol leicht löslich und sublimirt schon bei 40° unter theilweiser Zersetzung in NH_3 und CNH. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkel und erleidet Zersetzung.

Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure erhalten, oder am besten durch Kochen von Berlinerblau (8 Th.) und Quecksilberoxyd (1 Th.) mit Wasser, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Es löst sich leicht in heissem Wasser (in 8 Th. kalten Wassers) und krystallisirt in glänzenden quadratischen Säulen. Beim Erhitzen zerfällt es in Cyangas und Quecksilber (S. 284).

Silbercyanid AgCN wird aus Silbersalzen durch Cyankalium oder Blausäure als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der dem Chlorsilber sehr ähnlich ist. Es schwärzt sich nicht an der Luft; löst sich leicht in Ammoniak und Cyankalium.

Einigen Reactionen nach scheint es, dass das Cyansilber die Isocyangruppe C≡N enthalte und dass das Silber mithin an Stickstoff (ähnlich wie im Silbernitrit NO_2Ag s. S. 98) gebunden ist — vgl. Carbylamine (S. 310).

Zusammengesetzte Metallcyanide. Die in Wasser unlöslichen Cyanide der Schwermetalle lösen sich in wässeriger Cyankaliumlösung zu krystallisirbaren, in Wasser löslichen Doppelcyaniden. Die meisten dieser Verbindungen verhalten sich wie Doppelsalze; sie werden durch Säuren schon in der Kälte zerlegt, unter Entwickelung von Cyanwasserstoff und Fällung der unlöslichen Metallcyanide:

$$AgCN.KCN + HCl = AgCN + KCl + CNH.$$

In andern dagegen ist das Schwermetall mit der Cyangruppe fester gebunden und können in ihnen diese Metalle nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Derartige Cyanverbindungen bilden namentlich Eisen, Kobalt, Platin, ferner auch Chrom und Mangan in der Oxydstufe. Durch stärkere Säuren wird aus ihnen in der Kälte nicht Blausäure ausgeschieden, sondern es werden Wasserstoffsäuren frei, welche Salze zu bilden vermögen:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{Fe(CN)_6K_4} + 4HCl = \underset{\text{Ferrocyanwasserstoff.}}{Fe(CN)_6H_4} + 4KCl$$

Man kann annehmen, dass in diesen Cyanverbindungen polymere Cyangruppen — Dicyan und Tricyan (vergl. S. 283) enthalten sind:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{\overset{II}{Fe}\begin{matrix}\diagup C_3N_3.K_2\\ \diagdown C_3N_3.K_2\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Ferricyankalium}}{\overset{III}{Fe}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup C_3N_3K\\ \diagdown C_3N_3K_2\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Platinocyankalium.}}{Pt\begin{matrix}\diagup C_2N_2K\\ \diagdown C_2N_2K\end{matrix}}$$

Es spricht für diese Annahme der Umstand, dass diese Cyanide, obgleich in Wasser löslich, nicht giftig sind. Eine scharfe Grenze zwischen den Cyaniden der erstern und denen der zweiten Art existirt indessen nicht; verschiedene Verbindungen, wie Goldcyankalium $\overset{III}{Au}(CN)_4K$, zeigen ein mittleres Verhalten. Die wichtigsten der zusammengesetzten Metallcyanide sind schon im anorganischen Theile abgehandelt worden.

Nitroprussidverbindungen. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyanverbindungen; die wichtigste unter ihnen ist das

Nitroprussidnatrium, dessen Constitution noch nicht festgestellt ist (s. Ber. 15, 2613). Am einfachsten wird seine Zu-

sammensetzung durch die empirische Formel $Fe(CN)_5(NO)Na_2 + 2H_2O$ ausgedrückt. Es krystallisirt in schönen rothen rhombischen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Im Sonnenlicht zersetzt es sich in Stickoxyd und Berlinerblau.

Zur Darstellung erwärmt man gepulvertes Blutlaugensalz mit zwei Theilen conc. Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, bis durch Eisenchlorid kein blauer Niederschlag mehr gefällt wird. Die erkaltete Lösung wird von dem ausgeschiedenen Salpeter abfiltrirt, mit Soda gesättigt, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und dann mit 3—4 Th. Alkohol versetzt.

Das Nitroprussidnatrium dient als sehr empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien, welche selbst in sehr verdünnten Lösungen durch dasselbe intensiv violet gefärbt werden.

Mit den Salzen der meisten Schwermetalle giebt es Fällungen von Nitroprussidmetallen. Fügt man zu den Nitroprussidsalzen Salzsäure, so wird Nitroprussidwasserstoffsäure $Fe(CN)_5(NO)H_2 + H_2O$ ausgeschieden, die aus der wässerigen Lösung im Vacuum in dunkelrothen Prismen krystallisirt.

Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Der empirischen Formel der Cyansäure CNOH entsprechen zwei mögliche Structurfälle:

N≡C–OH	und	CO=N–H
Wahre Cyansäure		Isocyansäure.

Die bekannte gewöhnliche Cyansäure und ihre Salze entsprechen wahrscheinlich der zweiten Formel; sie ist daher als Isocyansäure oder Carbimid CO:NH (Imid der Kohlensäure) zu bezeichnen. Sicher sind die Ester der gew. Cyansäure nach der Formel CO:NR constituirt und als Isocyansäureester aufzufassen. Die wahre Cyansäure CN.OH und ihre Salze sind nicht bekannt; dagegen existiren Ester derselben, wie $CN.O.CH_3$, welche auch als Cyanaetholine (S. 295) bezeichnet werden.

Die **gew. Cyansäure** CONH, Isocyansäure oder Carbimid, wird durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure gewonnen, indem man die übergehenden Dämpfe in einer stark gekühlten Vorlage condensirt. Sie ist nur unter 0° beständig und

bildet eine bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark sauer reagirt und sehr stechend nach Eisessig riecht; auf der Haut erzeugt sie Blasen. Die wässerige Lösung zersetzt sich über 0^0 rasch in Kohlendioxyd und Ammoniak: $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$. Bei 0^0 wandelt sich die flüssige Cyansäure ziemlich rasch in das polymere Cyamelid um, — eine weisse porcellanartige Masse, welche in Wasser unlöslich ist und beim Destilliren wieder in Cyansäure übergeht. Ueber 0^0 erfolgt die Umwandlung von flüssiger Cyansäure in Cyamelid unter explosionsartigem Aufkochen. In Alkoholen löst sich die Cyansäure zu Allophansäureestern.

Die Salze der Cyansäure werden aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung erhalten; die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, die der Erden werden durch Alkohol ausgeschieden. Beim Erhitzen zerfallen die Salze der Erden und Schwermetalle in CO_2 und Salze des Cyanamids (s. dieses).

Kaliumisocyanat CO:NK, *gew. cyansaures Kalium*, entsteht durch Oxydation von Cyankalium an der Luft, oder leichter mit leicht reducirbaren Metalloxyden $CNK + O = CO{:}NK$. Es entsteht auch beim Einleiten von Dicyan oder Cyanchlorid in Kalilauge (Ber. 13, 2201). Es krystallisirt in glänzenden, dem Kaliumchlorat ähnlichen Blättchen und löst sich leicht in kaltem Wasser, schwieriger in heissem Alkohol. In wässeriger Lösung zersetzt es sich rasch in Ammoniak und Kaliumcarbonat.

Zur Darstellung schmilzt man in einem Tiegel ein Gemenge von entwässertem gelbem Blutlaugensalz (8 Th.) mit Pottasche (3 Th.) und fügt allmählich unter Umrühren Bleioxyd oder Mennige (15 Th.) hinzu: $CNK + PbO = CNOK + Pb$. Das reducirte Blei schmilzt am Boden zusammen; die weisse Masse wird abgegossen und mit heissem Alkohol das cyansaure Kalium ausgezogen.

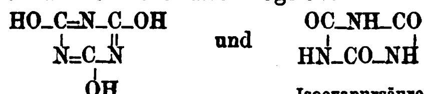
In den wässerigen Lösungen der Salze der Schwermetalle bringt Kaliumisocyanat Niederschläge der entsprechenden Metallisocyanate hervor; die Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalze sind weiss, das Kupferoxydsalz ist grün gefärbt.

Ammoniumcyanat $CN.O.NH_4$ oder $CO{:}N(NH_4)$ bildet sich beim Zusammentreten von Cyansäuredämpfen mit trockenem Ammoniak als ein weisses krystallinisches Pulver. Durch Kalilauge wird es in Kaliumisocyanat und Ammoniak zerlegt. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung geht es in den isomeren Harnstoff über:

$$CON.NH_4 \quad \text{giebt} \quad CO\langle^{NH_2}_{NH_2}.$$

In gleicher Weise verwandeln sich die cyansauren Salze der primären und secundären Amine in alkylirte Harnstoffe, während die Salze der tertiären Amine unverändert bleiben.

Durch Condensation von drei Molecülen CNOH entsteht die **Tricyansäure** oder **Cyanursäure** $C_3N_3O_3H_3$ (v. S. 283). Wie für die Formel der Cyansäure, so sind auch für die der Tricyansäure zwei Structurfälle möglich:



Wahre Cyanursäure — Isocyanursäure oder Tricarbimid.

Die gewöhnliche Cyanursäure entspricht wahrscheinlich der zweiten Formel und ist als **Isocyanursäure** oder Tricarbimid zu bezeichnen. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf ihre Salze entstehen die Isocyanursäureester, deren Structur sicher der zweiten Formel entspricht. Die wahre Cyanursäure und ihre Salze sind nicht bekannt; es existiren aber Ester derselben, die mit den Isocyanursäureestern isomer sind.

Die gewöhnliche Cyanursäure und ihre Salze wurden früher als nach der ersten Formel constituirt aufgefasst, da sie aus Tricyanchlorid $C_3N_3Cl_3$ durch Einwirkung von Wasser resp. Alkalien entstehen, und umgekehrt durch Erhitzen mit Phosphorchlorid aus ihnen Tricyanchlorid gebildet wird; bei der Bildung der Ester aus den Salzen nahm man eine moleculare Umlagerung an. Die Beziehungen der Cyanursäure zum Tricyanchlorid sind jedoch in ähnlicher Weise zu deuten, wie die Bildung der Imidchloride aus den Säureamiden, und die Umwandlung der Imidchloride in Säureamide durch Wasser (v. S. 261). Das ganze Verhalten der Cyanursäure und ihrer Salze spricht dafür, dass dieselbe als Tricarbimid aufzufassen ist, — was auch durch ihre Entstehungsweise aus Carbonyldiharnstoff (s. diesen) erwiesen wird.

Die **gew. Cyanursäure** $C_3O_3N_3H_3$, **Isocyanursäure** oder Tricarbimid, entsteht aus Tricyanchlorid $C_3N_3Cl_3$ oder Tribromcyanid beim Kochen mit Wasser oder Alkalien (s. oben).

Fügt man zu der Lösung von isocyansaurem Kalium verdünnte Essigsäure, so scheidet sich allmählich primäres

cyanursaures Kalium $C_3N_3O_3H_2K$ aus, aus welchem durch Mineralsäuren Cyanursäure abgeschieden werden kann. Ferner bildet sich Cyanursäure beim Erhitzen von Harnstoff:

$$3CON_2H_4 = C_3O_3N_3H_3 + 3NH_3.$$

Zur Darstellung von Cyanursäure erhitzt man vorsichtig Harnstoff, bis die Ammoniakentwickelung aufhört und die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Der Rückstand wird in Kalilauge gelöst und durch Salzsäure die Cyanursäure gefällt. Besser leitet man über geschmolzenen Harnstoff bei 130—140° trockenes Chlorgas. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$3CON_2H_4 + 3Cl = C_3O_3N_3H_3 + 2NH_4Cl + HCl + N.$$

Dem Rückstand entzieht man durch kaltes Wasser den Salmiak und krystallisirt ihn dann aus heissem Wasser um.

Leichter gewinnt man die Cyanursäure durch Erhitzen von Tribromcyanid mit Wasser (Ber. **16**, 2893).

Die Cyanursäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 2 Mol. Wasser $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$ in grossen rhombischen Prismen. Sie löst sich in 40 Th. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren wird sie in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Bei der Destillation zerfällt sie in Cyansäure. Mit PCl_5 geht sie in Tricyanchlorid über.

Die Cyanursäure ist dreibasisch und bildet drei Reihen von Salzen, die alle gut krystallisiren. Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich.

Ueber zwei isomere Cyanursäuren siehe Ber. **12**, 170.

Ester der Cyansäuren.

Die Ester der wahren Cyansäure CN.OH (S. 292) entstehen durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholate:

$$CNCl + C_2H_5.ONa = CN.O.C_2H_5 + NaCl.$$

Dieselben werden auch Cyanaetholine genannt. Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von aetherischem Geruch, welche bei der Destillation Zersetzung erleiden. Nur der Aethylester ist näher untersucht.

Cyansäure-aethylester $CN.O.C_2H_5$, Cyanaetholin, entsteht durch Einwirkung von Cyanchlorid oder Cyanjodid auf die Lösung von Natriumaethylat in absolutem Alkohol. Beim Verdünnen mit

Wasser fällt er als farbloses Oel aus, vom sp. Gew. 1,127 bei 15°. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Beim Kochen mit Kalilauge zersetzt er sich in CO_2, NH_3 und Aethylalkohol. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen saure Ester der Isocyanursäure. Bei längerem Stehen verwandelt er sich in den polymeren festen Cyanursäure-aethylester.

Die homologen Ester werden auf ähnliche Weise erhalten, sind aber nur wenig untersucht.

Die Ester der Isocyansäure CO:NH, die gewöhnlichen Cyansäureester, wurden 1848 von Würtz dargestellt, durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit isocyansaurem Kalium:

$$SO_4K(C_2H_5) + CO{:}NK = CO{:}N.C_2H_5 + SO_4K_2.$$

Zugleich entstehen hierbei durch Polymerisation, in grösserer Menge, Ester der Isocyanursäure. Die Isocyansäureester bilden sich ferner bei der Oxydation der Carbylamine mit Quecksilberoxyd:

$$C_2H_5.NC + O = C_2H_5.N{:}CO;$$

und durch Einwirkung von isocyansaurem Silber auf Alkyljodide:

$$C_2H_5J + CO{:}NAg = CO{:}N.C_2H_5 + AgJ.$$

Die Isocyansäureester sind flüchtige, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, von sehr unangenehm stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Durch Wasser und Alkohol erleiden sie Zersetzung; in Aether sind sie unzersetzt löslich. Beim Aufbewahren verwandeln sie sich ziemlich rasch in die polymeren Isocyanursäureester.

Allen ihren Reactionen nach verhalten sie sich wie Carbimidderivate. Beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzen sie sich in Kaliumcarbonat und primäre Aminbasen (S. 152):

$$CO{:}N.C_2H_5 + 2KOH = CO_3K_2 + NH_2.C_2H_5.$$

Aehnlich wirken auch wässerige Säuren:

$$CO{:}N.C_2H_5 + H_2O + HCl = CO_2 + C_2H_5.NH_2.HCl.$$

Mit Ammoniak und den Aminen bilden sie alkylirte Harnstoffe (s. diese). Mit Wasser zersetzen sie sich sogleich in CO_2 und dialkylirte Harnstoffe; es bilden sich hierbei zunächst unter Entwickelung von CO_2 Amine, die dann mit überschüssigem Isocyansäureester zu dialkylirten Harnstoffen (s. diese) zusammentreten.

Mit Alkohol bilden die Isocyansäureester Ester der Carbaminsäure:

$$CO{:}N.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Als Derivate des Ammoniaks vermögen die Isocyansäureester sich direct mit Halogenwasserstoffen zu vereinigen:

$$\begin{matrix}CO\diagdown \\ C_2H_5\diagup\end{matrix}N + HCl = \begin{matrix}CO\diagdown \\ C_2H_5\diagup\end{matrix}N.HCl;$$

diese Verbindungen zerfallen mit Wasser sogleich in CO_2 und Aminsalze.

Isocyansäure-methylester $CO{:}N.CH_3$, Methylcarbimid, durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit isocyansaurem Kalium erhalten, ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei 44° siedet. Mit Kalilauge gekocht bildet er Methylamin $CH_3.NH_2$.

Isocyansäure-aethylester $CO{:}N.C_2H_5$, Aethylcarbimid, siedet bei 60° und hat das sp. Gew. 0,891. Mit Alkalien gekocht bildet er Aethylamin; mit Natriumaethylat entsteht Triaethylamin:

$$CO{:}N.C_2H_5 + 2C_2H_5.ONa = CO_3Na_2 + N(C_2H_5)_3.$$

Die Verbindung $\left.\begin{matrix}CO \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N.HCl$ (siehe oben) ist eine stechend riechende, bei 95° siedende Flüssigkeit.

Isocyansäure-isoamylester $CO{:}N.C_5H_{11}$, Amylcarbimid, aus Gährungsamylalkohol, siedet gegen 100°.

Isocyansäure-allylester $CO{:}N.C_3H_5$, durch Erhitzen von Allyljodid mit isocyansaurem Kalium entstehend, siedet bei 82°.

Ester der Cyanursäuren.

Die Ester der wahren Cyanursäure $C_3N_3(OH)_3$ (S. 294) entstehen, wie schon erwähnt, durch Polymerisirung der Cyansäureester (Cyanaetholine) bei längerem Stehen:

$$3CN.O.C_2H_5 = C_3N_3(O.C_2H_5)_3,$$

und bilden sich auch direct neben den Cyansäureestern bei deren Darstellung durch Einleiten von Cyanchlorid in Natriumalkoholate. Mit 6 Atomen Brom vereinigen sie sich zu Additionsproducten (Ber. 16, 390).

Cyanursäure-methylester $C_3N_3(O.CH_3)_3$ krystallisirt in Nadeln, die bei 132° schmelzen und in Alkohol und heissem Wasser löslich sind. Mit Kalilauge erwärmt, zerfällt er in isocyanursaures Kalium und Methylalkohol. Er siedet bei 160—170°, erleidet aber dabei eine moleculare Umlagerung: das Destillat besteht aus Isocyanursäure-methylester. Der **Aethylester** $C_3N_3(O.C_2H_5)_3$, aus

Natriumalkoholat und Bromcyan, schmilzt bei 29° und geht bei 250° in den Isocyanursäureester über.

Die Ester der Isocyanursäure (S. 294), die gew. Cyanursäure-ester, bilden sich bei der Destillation von neutralem isocyanursaurem Kalium mit den Alkalisalzen der Aetherschwefelsäuren; die Reaction ist der Bildung der Isocyansäureester ganz analog (neben letzteren entstehen zugleich in beträchtlicher Menge Isocyanursäure-ester). Ihre Bildung bei der Destillation der Cyanursäureester durch moleculare Umlagerung ist oben erwähnt worden. Es sind feste krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper. Beim Kochen mit Alkalien zersetzen sie sich, ähnlich den Isocyanaten, in Kaliumcarbonat und primäre Amine:

$$C_3O_3(N.C_2H_5)_3 + 6KOH = 3CO_3K_2 + 3NH_2.C_2H_5.$$

Isocyanursäure-methylester $C_3O_3(N.CH_3)_3$ krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 175° und siedet unzersetzt bei 296°. Mit Kalilauge gekocht, zerfällt er in Kohlensäure und Methylamin.

Isocyanursäure-aethylester $C_3O_3(N.C_2H_5)_3$ bildet grosse rhombische Prismen, schmilzt bei 95° und siedet bei 276°. Auch mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. Mit Kalilauge gekocht zerfällt er in Kohlensäure und Aethylamin. Der **Diaethylester** $C_3O_3.N_3(C_2H_5)_2H$ findet sich in der alkoholischen Lösung des rohen, durch Destillation erhaltenen neutralen Esters und kann aus dem Barymsalz durch Schwefelsäure ausgeschieden werden. Er krystallisirt in sechsseitigen Säulen, schmilzt bei 173° und destillirt unzersetzt.

Schwefelverbindungen des Cyans.

Den zwei isomeren Cyansäuren (S. 292) entsprechen die Schwefelcyansäuren:

$N{\equiv}C{-}SH$	und	$S{=}C{=}NH$
Thiocyansäure		**Isothiocyansäure**
Rhodanwasserstoff		**Sulfcarbimid.**

Die bekannte Thiocyansäure und deren Salze, die sog. Rhodanmetalle (die Gruppe NC.S– wird Rhodan genannt) sind nach der ersten Formel constituirt. Ihre Salze entstehen aus den Cyanmetallen durch Addition von Schwefel, ähnlich wie durch Addition von Sauerstoff die Isocyanate gebildet werden; hierbei ist die verschiedene Bindungsweise von Schwefel und Sauerstoff bemerkenswerth:

$$CNK + O = CO{:}NK \qquad CNK + S = CN.SK.$$

Die Isothiocyansäure CS:NH (Sulfcarbimid) und deren Salze sind nicht bekannt. Dagegen existiren Ester derselben (die Senföle), welche mit den Rhodanestern isomer sind.

Thiocyansäure CN.SH, Rhodanwasserstoff, wird aus ihren Salzen abgeschieden wenn man das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, oder das Quecksilbersalz mit trockenem H_2S oder HCl zerlegt. Sie bildet eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei —12,5° erstarrt. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die Lösungen reagiren sauer. Die freie Säure, wie auch ihre löslichen Salze färben Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth. Die freie Säure zersetzt sich leicht, namentlich bei Gegenwart starker Säuren, in Cyanwasserstoff und Perthiocyansäure $C_2N_2S_3H_2$.

Die Alkalisalze der Thiocyansäure entstehen, ähnlich denen der Isocyansäure, durch Schmelzen der Cyanmetalle mit Schwefel.

Thiocyansaures Kalium CN.SK, Rhodankalium, krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Prismen, die in feuchter Luft zerfliessen.

Zur Darstellung schmilzt man 32 Th. Schwefel mit 17 Th. trockenem Kaliumcarbonat, fügt 46 Th. entwässertes Blutlaugensalz hinzu und erhitzt wieder bis zur vollständigen Zersetzung des letzteren. Die Schmelze wird dann mit kochendem Alkohol ausgezogen.

Das Natriumsalz ist sehr leicht zerfliesslich und findet sich im Speichel und Harn verschiedener Thiere.

Thiocyansaures Ammonium $CN.S.NH_4$, Rhodanammonium, entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium, oder von Cyanammoniumlösung mit Schwefel. Am leichtesten erhält man es durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak:

$$CS_2 + 4NH_3 = CN.S.NH_4 + (NH_4)_2S.$$

Ein Gemenge von 300 Th. concent. Ammoniaklösung, 300 Th. starkem Alkohol und 70—80 Th. Schwefelkohlenstoff wird einen Tag stehen gelassen. Sodann destillirt man gegen $^2/_3$ der Flüssigkeit ab (das Destillat, bestehend aus Alkohol und etwas Rhodanammonium, kann zu einer weitern Darstellung verwandt werden) und dampft den Rückstand vorsichtig zur Krystallisation ein.

Es krystallisirt in wasserhellen grossen Prismen, die in Wasser und Alkohol sich leicht lösen. Schmilzt bei 147° und

erleidet bei 170° eine moleculare Umlagerung in Schwefelharnstoff (ähnlich dem cyansauren Ammonium, S. 294):

$$CN.S.NH_4 \quad \text{bildet} \quad CS\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}.$$

Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser meist unlöslich und werden durch Fällung erhalten. Das Rhodanquecksilber $(CN.S)_2Hg$ bildet einen grauweissen, amorphen Niederschlag, der, angezündet, unter starkem Aufschwellen (Pharaoschlange) verglimmt. Das Eisenoxydsalz $(CN.S)_6Fe_2$ bildet eine schwarze, zerfliessliche Masse, die sich in Wasser mit dunkelrother Farbe löst.

Schwefelcyan $(CN)_2S$, Cyansulfid, entsteht durch Einwirkung von ätherischem Cyanjodid auf thiocyansaures Silber:

$$CN.S.Ag + CNJ = (CN)_2S + AgJ.$$

Die erhaltene Masse wird mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und die Lösung verdunstet. Das Schwefelcyan krystallisirt in rhombischen Blättchen, die bei 65° schmelzen und schon bei 30° sublimiren. Es riecht ähnlich dem Cyanjodid und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Kalilauge wird es in thiocyansaures und isocyansaures Kalium zerlegt:

$$(CN)_2S + 2KOH = CN.SK + CO.NK + H_2O.$$

Von Schwefelcyanursäure-Verbindungen ist nur der Trimethylester der **Thiocyanursäure** $C_3N_3(S.CH_3)_3$ bekannt. Derselbe entsteht (neben Methylsenföl) beim Erhitzen von Rhodanmethyl $CN.S.CH_3$ (s. unten) auf 180° und bildet einen krystallinischen Körper, der bei 180° schmilzt.

Ester der Thiocyansäuren.

Die Ester der wahren Thiocyansäure (des Rhodanwasserstoffs) CN.SH entstehen durch Destillation von Rhodankalium mit aetherschwefelsauren Salzen in concentrirter wässeriger Lösung, oder beim Erhitzen mit Alkylhaloiden:

$$CN.SK + C_2H_5J = CN.S.C_2H_5 + KJ.$$

Ferner durch Einwirkung von CNCl auf die Metallsalze der Mercaptane:

$$C_2H_5.SK + CNCl = C_2H_5.S.CN + KCl.$$

Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von lauchartigem Geruch. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Cyanwasserstoff und Mercaptane gespalten:

$$CN.S.C_2H_5 + H_2 = CNH + C_2H_5.SH.$$

Durch wässerige Kalilauge zerfallen sie nach der Gleichung

$$2CN.S.C_2H_5 + 2KOH = (C_2H_5)_2S_2 + CNK + CONK + H_2O.$$

Mit alkoholischer Kalilösung dagegen bilden sie beim Erwärmen Rhodankalium:

$$CN.S.C_2H_5 + KOH = CN.SK + C_2H_5.OH,$$

während die isomeren Senföle kein Rhodankalium geben. Mit H_2S vereinigen sie sich zu Dithiourethanen, während die isomeren Senföle nicht angegriffen werden, oder in CS_2 und Amine zerfallen. Durch kochende Salpetersäure werden sie unter Abspaltung der Cyangruppe zu Alkylsulfosäuren oxydirt.

Thiocyansäure-methylester $CN.S.CH_3$, Rhodanmethyl, siedet bei 133°; sp Gew. 1,088 bei 0°. Auf 180—185° erhitzt geht er in den isomeren Isothiocyansäure-methylester über, unter gleichzeitiger Polymerisation zu Trithiocyansäureester $C_3N_3S_3(CH_3)_3$ (Ber. 13, 1349).

Thiocyansäure-aethylester $CN.S.C_2H_5$, Rhodanaethyl, siedet bei 142°; sp. Gew. 1,033 bei 0°. Verbindet sich direct mit Halogenwasserstoffsäuren.

Thiocyansäure-isopropylester $CN.S.C_3H_7$ siedet bei 152—153°. **Thioisocyansäure-isoamylester** $CN.S.C_5H_{11}$ siedet bei 197°.

Thiocyansäure-allylester $CN.S.C_3H_5$ entsteht durch Einwirkung von Allyl-jodid oder -bromid auf alkoh. Rhodankalium in der Kälte bei 0°; beim Erwärmen bildet sich durch moleculare Umlagerung Allylsenföl $CS{:}N.C_3H_5$. Ferner entsteht er durch Einwirkung von CNCl auf das Bleisalz des Allylmercaptans. Eine sich gelbfärbende ölige Flüssigkeit, die lauchartig und nach CNH riecht und bei 161° siedet; sp. Gew. 1,071 bei 0°. Beim Kochen verwandelt er sich rasch in das isomere Allylsenföl $CS{:}N.C_3H_5$; bei gew. Temperatur findet die Umwandlung allmählich statt. Durch Zink und Salzsäure wird der Ester in der Kälte in CNH und Allylmercaptan $C_3H_5.SH$ gespalten.

Die Ester der Isothiocyansäure $CS{:}NH$ werden nach ihrem wichtigsten Repräsentanten Senföle genannt; dieselben können auch als Sulfcarbimid-Derivate aufgefasst werden. Sie entstehen nach folgenden Reactionen:

1) Mischt man Schwefelkohlenstoff mit den primären (oder secundären) Aminbasen in alkoholischer oder besser aetherischer Lösung, so erhält man nach dem Abdampfen Aminsalze alkylirter Dithiocarbaminsäuren (siehe diese):

$$CS_2 + 2NH_2.CH_3 = CS\begin{matrix}\diagup NH.CH_3 \\ \diagdown SH(NH_2.CH_3).\end{matrix}$$

Fügt man dann zu der wässerigen Lösung dieser mit primären Aminen gebildeten Salze Silbernitrat, Quecksilberchlorid oder Eisenchlorid und erhitzt zum Kochen, so werden die zuerst gefällten Metallsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren in Metallsulfide, Schwefelwasserstoff und Senföle zerlegt, die mit den Wasserdämpfen überdestilliren:

$$2CS\langle{}^{NH.CH_3}_{SAg} = 2CS{:}N.CH_3 + Ag_2S + H_2S.$$

Es beruht hierauf die sog. Senfölprobe von Hofmann zur Nachweisung der primären Amine (s. S. 154).

Da durch überschüssiges $HgCl_2$ die Senföle entschwefelt und in Dialkylharnstoffe umgewandelt werden, so wendet man besser Eisenchlorid an (Ber. 8, 108). Auch durch Jod werden aus den Aminsalzen der Dithiocarbaminsäuren Senföle gebildet, aber nur in geringer Menge.

2) Ferner entstehen die Senföle durch Destillation der dialkylirten Thioharnstoffe (siehe diese) mit Phosphorsäureanhydrid:

$$\underset{\text{Dimethyl-thioharnstoff}}{CS\langle{}^{NH.CH_3}_{NH.CH_3}} = \underset{\text{Methylsenföl.}}{CS{:}N.CH_3} + NH_2.CH_3.$$

Die Senföle sind in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten, von sehr stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sie sieden bei niedrigeren Temperaturen, als die isomeren Thiocyansäure-ester.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, oder mit Wasser auf 200°, zerfallen sie in Amine, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure:

$$CS{:}N.C_2H_5 + 2H_2O = CO_2 + SH_2 + NH_2.C_2H_5.$$

Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht neben dem Amin Kohlenoxysulfid COS. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) zerfallen sie nach der Gleichung:

$$CS{:}N.C_2H_5 + 2H_2 = CSH_2 + NH_2.C_2H_5.$$

Mit absolutem Alkohol auf 100° oder mit alkoh. Kalilösung erhitzt, bilden die Senföle Urethanderivate. Mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich zu alkylirten Thioharnstoffen (s. diese). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit HgO oder $HgCl_2$ wird S durch O ersetzt, unter Bildung von Isocyansäureestern, welche mit Wasser sogleich Dialkylharnstoffe bilden (s. S. 296).

Methylsenföl $CS:N.CH_3$, Isothiocyansäure-methylester, Methylsulfcarbimid, bildet eine krystallinische Masse, die bei 34° schmilzt und bei 119° siedet.

Aethylsenföl $CS:N.C_2H_5$ ist eine bei 133° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,019 bei 0°. **Isopropylsenföl** $CS:N.C_3H_7$ siedet bei 137°.

Butylsenföl $CS:N.C_4H_9$ (mit normalem Butyl) siedet bei 167°. **Isobutylsenföl** $CS:N.C_4H_9$ (aus Isobutylamin) siedet bei 162°; sp. Gew. 0,9638 bei 14°. Das **Butylsenföl** mit der secundären Butylgruppe $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}>CH$ findet sich im aetherischen Oel des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*). Es siedet bei 159,5°; sp. Gew. 0,944 bei 12°.

Isoamylsenföl $CS:N.C_5H_{11}$ siedet bei 183°.

Das wichtigste der Senföle ist das gewöhnliche oder **Allylsenföl** $CS:N.C_3H_5$. Es bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Senföls, welches durch Destillation von zerstossenen schwarzen Senfsamen (von *Sinapis nigra*) gewonnen wird. Es entsteht hierbei aus dem in den Senfsamen enthaltenen myronsauren Kalium (siehe Glycoside), indem letzteres bei Gegenwart von Wasser, unter dem Einfluss eines in den Samen vorhandenen Fermentes (des Myrosins), in Traubenzucker, prim. Kaliumsulfat und Senföl zerfällt:

$$C_{10}H_{18}KNO_{10}S_2 = C_6H_{12}O_6 + SO_4KH + CS.N.C_3H_5.$$

Die Reaction geht schon bei 0° vor sich, und bildet sich hierbei zugleich in geringer Menge Rhodanallyl.

Künstlich erhält man das Allylsenföl durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit alkoholischem Rhodankalium, oder mit Rhodansilber:

$$CN.SK + C_3H_5J = CS.N.C_3H_5 + KJ,$$

wobei eine moleculare Umlagerung stattfindet (v. S. 301).

Das reine Allylsenföl ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die bei 150,7° siedet; sp. Gew. 1,017 bei 10°. Es riecht sehr stechend und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt es nach der Gleichung:

$$CS.N.C_3H_5 + 2H_2O = CO_2 + SH_2 + NH_2.C_3H_5.$$

Mit wässerigem Ammoniak vereinigt es sich zu Allylthioharnstoff. Mit Wasser und Bleioxyd erwärmt, bildet es Diallylharnstoff.

Cyanide der Alkoholradicale.

1) Nitrile.

Unter Nitrilen versteht man die Verbindungen der Alkoholradicale mit der Cyangruppe CN, welche in ihnen mit der vierten Affinität des Kohlenstoffs an die Alkoholradicale gebunden ist.

Sie entstehen nach folgenden allgemeinen Methoden:

1) Durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit Cyankalium:

$$SO_4\begin{matrix}\diagup C_2H_5 \\ \diagdown K\end{matrix} + CNK = C_2H_5.CN + SO_4K_2;$$

oder durch Erhitzen der Alkylhaloide mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 100°:

$$C_2H_5J + CNK = C_2H_5.CN + KJ.$$

Bei der ersteren Reaction bilden sich zugleich in geringer Menge Isocyanide (S. 310). Zu ihrer Entfernung schüttelt man das Destillat mit wässeriger Salzsäure, bis der widerliche Geruch der Isocyanide verschwunden ist, neutralisirt dann mit Soda und entwässert die Nitrile mit Chlorcalcium.

2) Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren mit Phosphorsäureanhydrid oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln:

$$\underset{\text{Essigsaures Ammonium}}{CH_3.CO.O.NH_4} - 2H_2O = \underset{\text{Acetonitril.}}{CH_3.CN}$$

Von dieser Bildungsweise stammt die Bezeichnung der Alkylcyanide als Säurenitrile her.

3) In gleicher Weise entstehen die Nitrile aus den Säureamiden durch Entziehung von Wasser beim Erhitzen mit P_2O_5, P_2S_5 oder Phosphorchlorid (v. Amidchloride, S. 261):

$$CH_3.CO.NH_2 + PCl_5 = CH_3.CN + POCl_3 + 2HCl$$

$$5CH_3.CO.NH_2 + P_2S_5 = 5CH_3.CN + P_2O_5 + 5H_2S.$$

Fertig gebildet finden sich verschiedene Nitrile im Knochenöle (Ber. 13, 65).

Die Nitrile sind in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten von aetherischem Geruch, die unzersetzt destilliren. Beim Erhitzen mit Wasser über 100° zerfallen sie in Säuren und Ammoniak:

$$CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO.OH + NH_3.$$

Leichter findet diese Zersetzung beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien statt (v. S. 208).

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden sie in Amine übergeführt:

$$CH_3.CN + 2H_2 = CH_3.CH_2.NH_2.$$

In ähnlicher Weise vermögen die Nitrile sich auch direct mit Brom und mit den Halogenwasserstoffen zu vereinigen:

$CH_3.CN$ giebt $CH_3.CBr{:}NH$ und $CH_3.CBr_2.NH_2$.

Die so entstehenden Körper sind identisch mit den durch Einwirkung von PCl_5 auf die Säureamide gebildeten Amid- und Imid-chloriden (vgl. S. 261).

Mit H_2S vereinigen sie sich zu den Thioamiden (S. 262):

$$CH_3.CN + SH_2 = CH_3.CS.NH_2.$$

Mit den einbasischen Säuren und Säureanhydriden bilden sie secundäre und tertiäre Amide (S. 260).

Mit Alkoholen und HCl vereinigen sich die Nitrile zu Imidoaethern $R.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow OR\end{smallmatrix}$ (S. 313); aus CNH entstehen so die Formidoaether. Mit Ammoniak und den Aminen vereinigen sie sich zu Amidinen (S. 314). Durch metallisches Natrium erleiden sie eine eigenthümliche Polymerisation zu Basen, wie Kyanaethin (S. 306).

Formonitril	oder	Cyanwasserstoff	H.CN
Acetonitril	„	Cyanmethyl	$CH_3.CN$
Propionitril	„	Cyanaethyl	$C_2H_5.CN$
Butyronitrile	„	Cyanpropyle	$C_3H_7.CN$
Valeronitrile	„	Cyanbutyle	$C_4H_9.CN$ etc.

1) Der **Cyanwasserstoff** CNH (S. 285), das niedrigste Glied dieser Reihe, ist als **Formonitril** aufzufassen, da es aus dem ameisensauren Ammonium durch Entziehung von Wasser gebildet wird:

$$CHO.O.NH_4 - 2H_2O = CHN.$$

Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt es umgekehrt in Ameisensäure und Ammoniak. Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Methylamin $CH_3.NH_2$.

2) **Acetonitril, Methylcyanid** $CH_3.CN = C_2H_3N$, wird am besten durch Destillation von Acetamid mit P_2O_5 gewonnen. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 81,6° siedet. Mischt sich mit Wasser und brennt mit violettem Licht. Mit Säuren oder Alkalien gekocht, zerfällt es in NH_3 und Essigsäure; mit nascirendem Wasserstoff entsteht Aethylamin.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Acetonitril entsteht das sog. **Kyanmethin** $C_6H_9N_3 = C_6H_7N_2(NH_2)$ nach der Gleichung:

$$8C_2H_3N + 2Na = 2C_6H_9N_3 + 2CNNa + C_2H_6.$$

Es schmilzt bei 180°, ist in Wasser leicht löslich, reagirt alkalisch und bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze. Beim Erhitzen mit Wasser oder mit HJ-Säure zerfällt es in Ammoniak und Essigsäure. Durch salpetrige Säure wird es in die Oxybase $C_6H_7(OH)N_2$ verwandelt.

Substituirte Acetonitrile werden aus den substituirten Acetamiden durch Destillation mit P_2O_5 erhalten. $CH_2Cl.CN$ siedet bei 112°; sp. Gew. 1,204 bei 11°. $CHCl_2.CN$ siedet bei 112°; sp. Gew. 1,374 bei 11°. $CCl_3.CN$ siedet bei 83°; sp. Gew. 1,439 bei 12°. Die directe Chlorirung von Acetonitril findet nur bei Gegenwart von Jod statt.

3) **Propionitril, Aethylcyanid** $C_3H_5N = C_2H_5.CN$ ist auch durch Einwirkung von Cyanchlorid und von Dicyan auf Zinkaethyl erhalten worden. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 98° siedet; sp. Gew. 0,787. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Kochsalz wieder ausgeschieden. Es verhält sich allen Reactionen nach dem Acetonitril ganz analog. Auch durch metallisches Natrium erleidet es eine ganz ähnliche Umwandlung. Das hierbei entstehende **Kyanaethin** $C_9H_{15}N_3 = C_9H_{13}N_2(NH_2)$ krystallisirt in weissen Blättchen, schmilzt bei 189° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280°. Es ist eine einsäurige Base und giebt mit einem Aeq. der Säuren krystallinische Salze.

Beim Erhitzen von Kyanaethin mit Salzsäure auf 200° oder durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht die Oxybase $C_9H_{13}(OH)N_2$ (bei 156° schmelzend). Letztere giebt mit PCl_5 das Chlorid $C_9H_{13}ClN_2$, aus welchem durch alkoh. Ammoniak das Amid $C_9H_{13}(NH_2)N_2$ gebildet wird, das mit Kynaethin identisch ist. Durch nascirenden Wasserstoff entsteht aus dem Chlorid die Base $C_9H_{14}N_2$, welche die Zusammensetzung von Cyanconiin besitzt, dem Coniin sehr ähnlich wirkt und Kyanconiin genannt worden ist. Mit Brom bildet Kynaethin eine Bromverbindung, aus welcher mittelst Ammoniak Isoadipinsäure gebildet wird. Es scheint, dass im Kyanaethin eine Amid- und eine Imidgruppe enthalten sind (Journ. pr. Chem. **26**, 337).

Durch Einwirkung von Chlor werden in dem Propionitril direct 2 H-Atome substituirt unter Bildung von α-Dichlorpropionitril $CH_3.CCl_2.CN$. Eine bei 103—107° siedende Flüssigkeit, die bei längerem Stehen, schnell beim Kochen mit Natrium oder Natriumamalgam, sich in den festen polymeren Körper $(C_3H_3Cl_2N)_3$ verwandelt. Letzterer krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 73,5° und zersetzt sich beim Erhitzen. Mit Schwefelsäure und Wasser erhitzt geben beide Körper α-Dichlorpropionsäure; mit Alkohol und Schwefelsäure den Ester derselben (vgl. S. 224).

4) **Butyronitril, Propylcyanid** $C_3H_7.CN$ siedet bei 118—119^0 und riecht nach bittern Mandeln. **Isopropylcyanid** $C_3H_7.CN$ entsteht auch durch längeres Erhitzen von Isobuttersäure mit Rhodankalium und siedet bei 107—108^0.

5) **Valeronitrile** $C_5H_9.N = C_4H_9.CN$, **Butylcyanide.**

1) Das normale Butylcyanid siedet bei 140—141^0; sp. Gew. 0,816 bei 0^0. 2) Das Isobutylcyanid siedet bei 126—128^0 und riecht nach Bittermandeln; sp. Gew. 0,8227 bei 0^0. 3) Das Tertiärbutyl-cyanid ist durch Erhitzen von Trimethylcarbinjodid $(CH_3)_3CJ$ mit Kalium-Quecksilbercyanid erhalten worden. Es siedet bei 105—106^0, erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei +16^0.

Von den höheren Nitrilen, welche leicht aus den entsprechenden Säureamiden mittelst P_2O_5 erhalten werden können, seien erwähnt: Lauronitril $C_{12}H_{23}N$ (Schmp. +4^0), Myristonitril $C_{14}H_{27}N$ (19^0), Palmitonitril $C_{16}H_{31}N$ (31^0), Stearonitril $C_{18}H_{35}N$ (41^0).

Allylcyanid $C_3H_5.CN = CH_2:CH.CH_2.CN$ kommt im rohen Senföl vor und entsteht durch Erhitzen von Allyljodid mit Cyankalium:

$$CH_2:CH.CH_2J + CNK = CH_2:CH.CH_2.CN + KJ.$$

Es ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 117—118^0 siedet; sp. Gew. 0,835 bei 15^0. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht geht es in Crotonsäure über (vgl. S. 239).

Nitroderivate des Acetonitrils.

Es gehören hierher einige Verbindungen, die zwar nicht direct aus Acetonitril erhalten worden sind, aber als Derivate desselben aufgefasst werden (v. Ber. **16**, 2419).

Nitroacetonitril $C_2H_2N_2O_2 = CH_2(NO_2).CN$ oder die hypothetische Knallsäure, wird als die Stammsubstanz der sog. knallsauren Salze betrachtet, welche von ihr durch Ersetzung der 2 H-Atome durch Metalle deriviren. Die säureähnliche Natur des Nitroacetonitrils findet in dem Einfluss der negativen Gruppen CN und NO_2 Erklärung (v. S. 286).

Ein Körper von der Zusammensetzung des Nitroacetonitrils ist aus dem fulminursauren Ammoniumsalz (S. 309) durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure erhalten worden. Ein fester krystallinischer Körper, in Wasser unlöslich, der bei 40^0 schmilzt und sich leicht verflüchtigt (Ber. **9**, 783).

Knallquecksilber $C_2HgN_2O_2 = CHg(NO_2).CN$ (?) entsteht durch Erwärmen eines Gemenges von Alkohol, Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Man löst 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure vom sp. Gew. 1,345, fügt 5,5 Th. Alkohol von 90% hinzu und schüttelt um. Nach einiger Zeit, sobald eine lebhafte Reaction eintritt, fügt man allmählich noch 6 Th. Alkohol hinzu. Das anfangs ausgeschiedene metallische Quecksilber löst sich wieder auf und es scheidet sich Knallquecksilber in Flocken aus (vgl. Ber. **9**, 787).

Das Knallquecksilber krystallisirt in seideglänzenden grauweissen Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erhitzen, durch Stoss oder Schlag, wie auch durch conc. Schwefelsäure explodirt es äusserst heftig. Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Lösung Quecksilbersulfid gefällt, während die freigewordene Knallsäure sogleich in CO_2 und Rhodanammonium zerfällt. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure wird unter Entwickelung von CO_2 HCl-Hydroxylamin gebildet (Ber. **16**, 2419).

Bei der Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber entsteht Dibromnitroacetonitril $CBr_2(NO_2).CN$, das grosse, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle bildet und bei 50° schmilzt. Durch Jod entsteht das Jodid $CJ_2(NO_2).CN$; farblose Prismen, die bei 86° schmelzen. Durch Chlorgas wird das Knallquecksilber in $HgCl_2$, CNCl und Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ zersetzt. Durch wässeriges Ammoniak zerfällt es in Harnstoff und Guanidin.

Kocht man Knallquecksilber mit Wasser und Kupfer oder Zink, so wird Quecksilber gefällt und es entstehen Knallkupfer $C_2CuN_2O_2$ und Knallzink $C_2ZnN_2O_2$. Das Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$ wird ähnlich dem Knallquecksilber erhalten und ist dem letzteren sehr ähnlich. Aus der heissen Lösung von Knallsilber wird durch Chlorkalium 1 Atom Silber als Chlorsilber gefällt; aus der Lösung krystallisirt das Doppelsalz $C_2AgKN_2O_2$, aus welchem durch Salpetersäure das saure Silbersalz $C_2AgHN_2O_2$ als unlöslicher weisser Niederschlag gefällt wird.

Dinitroacetonitril $CH(NO_2)_2.CN$. Das Ammoniumsalz wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Trinitroacetonitril erhalten:

$$C(NO_2)_3.CN + 4H_2S = C(NH_4)(NO_2)_2.CN + 4S + 2H_2O.$$

Durch Schwefelsäure wird aus dem Ammoniumsalz Dinitroacetonitril ausgeschieden, das man der Lösung durch Schütteln mit Aether entzieht. Es bildet grosse farblose Krystalle und verhält sich wie eine einbasische Säure. Das Silbersalz $C_2Ag(NO_2)_2N$ explodirt sehr heftig. Mit Brom entsteht die Verbindung $C_2Br(NO_2)_2N$.

Trinitroacetonitril $C_2(NO_2)_3N$ wird durch Einwirkung eines Gemenges von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf fulminursaures Kalium erhalten; unter Entwickelung von CO_2 scheidet es sich als dickes, beim Erkalten erstarrendes Oel aus.

Das Trinitroacetonitril bildet eine weisse, krystallinische, kampferähnliche Masse, schmilzt bei 41,5° und explodirt bei 200°. Im Luftstrom verflüchtigt es sich schon bei 60°. Durch Wasser oder Alkohol wird es schon in der Kälte in CO_2 und das Ammoniumsalz des Nitroforms zerlegt (S. 99).

Fulminursäure $C_3N_3O_3H_3$. früher auch Isocyanursäure genannt. Ihre Alkalisalze entstehen beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium oder Chlorammonium und Wasser. Zu ihrer Darstellung erwärmt man 60—75 Gr. Knallquecksilber mit 60 Cc. gesättigter Salmiaklösung und 700—800 Cc. Wasser, bis nicht mehr Quecksilberoxyd ausgeschieden wird; in der Lösung ist dann $HgCl_2$ und fulminursaures Ammonium enthalten. Man fällt dann alles Quecksilber durch Ammoniak aus, filtrirt und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Um die freie Säure zu gewinnen, fällt man das Ammoniumsalz mit Bleiacetat, zersetzt das gefällte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff und dampft die Lösung ein.

Die Fulminursäure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und bildet eine undeutlich krystallinische Masse, die bei 145° verpufft. Sie ist eine einbasische Säure und bildet schön krystallisirende Alkalisalze. Besonders charakteristisch ist das Cuprammoniumsalz $C_3N_3O_3H_3(CuNH_3)$, das aus der wässerigen Lösung der Säure oder ihrer Alkalisalze beim Kochen mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung in purpurfarbenen Kryställchen gefällt wird. Das Quecksilbersalz der Fulminursäure entsteht durch Erwärmen von Knallquecksilber mit alkoh. Ammoniak.

Durch Einwirkung eines Gemenges conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Fulminursäure entsteht Trinitroacetonitril:

$$C_3N_3O_3H_3 + 2NO_3H = C_2(NO_2)_3N + NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Die Constitution der Fulminursäure ist noch unbekannt.

---

2) Isocyanide oder Carbylamine.

Parallel mit den Nitrilen oder Alkylcyaniden existirt eine Reihe von isomeren Verbindungen, welche **Isocyanide** oder **Carbylamine** genannt werden. Dieselben entstehen:

1) Beim Erwärmen von Chloroform und primären Aminbasen mit alkoholischer Kalilösung (A. W. Hofmann):

$$C_2H_5.NH_2 + CCl_3H = C_2H_5.NC + 3HCl.$$

Es beruht hierauf die Carbylaminprobe von Hofmann zur Nachweisung der primären Amine (S. 154).

2) Durch Einwirkung der Alkyljodide auf Silbercyanid (v. S. 290) (Gautier):

$$C_2H_5J + NCAg = C_2H_5.NC + AgJ.$$

Zur Darstellung erhitzt man 2 Mol. Silbercyanid mit 1 Mol. des Jodides, das mit $^2/_3$ Vol. Aether verdünnt ist, im zugeschmolzenen Rohr bei 130—140° während einiger Stunden. Zu der erhaltenen Masse (einer Verbindung des Isocyanides mit Silbercyanid) fügt man Wasser und Cyankalium ($^1/_2$ Th.) und destillirt im Wasserbade ab.

3) In geringer Menge entstehen die Isonitrile bei der Darstellung der Nitrile aus Aetherschwefelsäuren und Cyankalium (S. 304).

Die Carbylamine sind farblose, destillirbare Flüssigkeiten, von äusserst widerlichem Geruch. In Wasser sind sie schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Während in den Nitrilen der Kohlenstoff der Cyangruppe mit den Alkoholradicalen fest gebunden ist, und der Stickstoff sich leicht als NH_3 abspaltet, — bleibt bei allen Zersetzungsreactionen der Isonitrile der Stickstoff mit dem Alkoholradical verbunden. Man nimmt daher in letztern die isomere Isocyangruppe an, in welcher der Stickstoff fünfwerthig erscheint:

$CH_3{-}N{\equiv}C$	und	$CH_3{-}C{\equiv}N$
Isocyanid		Cyanid.

Die Isocyanide sind durch ihre leichte Zersetzbarkeit durch verdünnte Säuren charakterisirt, wobei sie in Ameisensäure und Amine gespalten werden:

$$C_2H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_2O_2.$$

Dieselbe Zersetzung erleiden sie beim Erhitzen mit Wasser auf etwa 180°. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd gehen sie in Isocyansäureester (S. 296) über:

$$C_2H_5.NC + HgO = C_2H_5.N{:}CO + Hg.$$

Aehnlich den Cyaniden vereinigen sich die Isocyanide mit HCl zu krystallinischen Verbindungen, welche durch Wasser in Ameisensäure und Aminbasen gespalten werden (v. S. 305). Mit H_2S vereinigen sie sich zu Thioformamiden (S. 262).

Methylisocyanid $CH_3.NC$, Methylcarbylamin, siedet bei 59° und löst sich in 10 Th. Wasser. Durch Wasser wird es beim Erwärmen leicht zersetzt.

Aethylisocyanid $C_2H_5.NC$ ist eine ölige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, die bei 79° siedet.

Isoamyl-isocyanid $C_5H_{11}.NC$ siedet bei 137° und schwimmt auf Wasser.

Allylisocyanid $C_3H_5.NC$ siedet gegen 106°; sp. Gew. 0,796 bei 17°.

Amidderivate des Cyans.

Cyanamid $CN.NH_2$ oder Carbodiimid $C(NH)_2$ bildet sich: bei der Einwirkung von Chlorcyan oder Bromcyan auf die aetherische Lösung von Ammoniak; bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumamid (NH_2Na); durch Entschwefelung von Thioharnstoff mittelst Quecksilberchlorid oder Bleihyperoxyd:

$$CS\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + O = CN_2H_2 + S + H_2O.$$

Es bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, die bei 40° schmelzen. Aus den Lösungen wird durch ammoniakalische Silbernitratlösung ein gelber Niederschlag von CN_2Ag_2 gefällt; durch Kupfersulfat wird schwarzes CN_2Cu gefällt.

Solche Metallverbindungen werden auch direct beim Erhitzen der Salze der Isocyansäure mit Erdalkali- und Schwermetallen gebildet:

$$(CO{:}N)_2Ca = CN_2Ca + CO_2.$$

Es beruht hierauf ein Verfahren zur Darstellung von Cyanamid durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumisocyanat mit Calciumchlorid (Ber. 13, 570).

Seine Umsetzungen lassen es unentschieden, ob es als Cyanamid oder als Carbodiimid $C(NH)_2$ aufzufassen ist. Unter der Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure nimmt es leicht Wasser auf und bildet Harnstoff. Mit H_2S bildet es Schwefelharnstoff, mit NH_3 Guanidin (S. 315).

Alkylirte Cyanamide oder Carbodiimide entstehen bei der Einwirkung von Chlorcyan auf primäre Amine in aetherischer Lösung:

$$NH_2.CH_3 + CNCl = NH(CH_3).CN + HCl.$$

Ferner beim Erwärmen der entsprechenden Thioharnstoffe mit Quecksilberoxyd und Wasser:

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.CH_3\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HgO = CN.NH(CH_3) + HgS + H_2O.$$

Methylcyanamid $CN_2H(CH_3)$ und **Aethylcyanamid** $CN_2H(C_2H_5)$ bilden nicht krystallisirbare, dicke Syrupe von neutraler Reaction. Sie verwandeln sich sehr leicht in polymere Melaminderivate.

Allylcyanamid $CN_2H(C_3H_5)$, aus Allylthioharnstoff, geht leicht in das polymere Triallylmelamin (s. unten) über.

Dicyanamid $NH(CN)_2$, Dicyanimid, ist nur in einigen Salzen bekannt. Das Kaliumsalz C_2N_3K entsteht beim Erhitzen von Cyankalium mit Paracyan oder mit Quecksilbercyanid (Ber. **13**, 2202) und krystallisirt in dünnen Nadeln. Durch Silbernitrat wird aus der Lösung das Silbersalz C_2N_3Ag als weisser Niederschlag gefällt.

Dicyandiamid $C_2N_4H_4$, Param, entsteht durch Polymerisation von Cyanamid bei längerem Stehen oder beim Eindampfen der wässerigen Lösung. Krystallisirt aus Wasser und Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 205^0; in Aether ist es unlöslich. Seine Structur entspricht wahrscheinlich der Formel $NH:C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH.CN\end{matrix}$, nach welcher es als Cyanguanidin bezeichnet werden kann (Ber. **16**, 1464).

Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Dicyandiamid oder auf Cyanamid entsteht das sog. **Dicyandiamidin** $C_2H_6N_4O = NH:C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH.CO.NH_2\end{matrix}$, Guanylharnstoff, welches auch durch Schmelzen eines Guanidinsalzes mit Harnstoff erhalten wird. Eine krystallinische starke Base. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung an der Luft zerfällt es in CO_2, NH_3 und Guanidin.

Beim Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser entsteht die sog. **Amidodicyansäure** $CO\begin{matrix}\diagup NH \diagdown\\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C:NH$, welche in Nadeln krystallisirt und beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Biuret übergeht.

Ein dem Dicyanamid ähnliches Derivat der Triisocyansäure oder Isocyanursäure (S. 294) ist das **Melamin** $C_3N_6H_6 = C_3N_3H_3(NH)_3$ (?), welches durch Polymerisation von Cyanamid CN_2H_2 beim Erhitzen auf 150^0 entsteht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen rhombischen Octaëdern und bildet mit 1 Aeq. der Säuren gut krystallinische Salze. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren verwandelt es sich successive in **Ammelin** $C_3N_5OH_5 = C_3N_3H_3O(NH)_2$, **Ammelid** $C_3N_4O_2H_4 = C_3N_3H_3O_2(NH)$ und zuletzt in Isocyanursäure $C_3N_3O_3H_3$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht direct isocyanursaures Kalium.

In naher Beziehung zu den Nitrilen und Cyanamiden stehen: die Imidoaether, die Amidine und das Guanidin (315).

Die Imidoaether $R.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow OR\end{smallmatrix}$ (ihre HCl-Salze) entstehen durch Einwirkung von HCl auf das Gemenge eines Nitrils mit einem Alkohol (in molecularen Mengen) (Ber. **16**, 353, 1654):

$$CH_3.CN + C_2H_5.OH + HCl = CH_3.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH.HCl\\ \searrow O.C_2H_5\end{smallmatrix}$$

Acetimidoaether.

Acetimidoaethylaether, aus dem HCl-Salz mittelst Natronlauge abgeschieden, bildet eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 97° siedet. Sein HCl-Salz krystallisirt in glänzenden Blättern und wird, gleich den andern Imidoaethern, beim Erhitzen leicht zersetzt (unter Bildung von Acetamid und Aethylchlorid)

In analoger Weise, wie die Acetimidoaether, entstehen aus CNH, Alkohol und HCl die Formimidoaether:

$$HCN + C_2H_5.OH + HCl = HC\begin{smallmatrix}\nearrow NH.HCl\\ \searrow O.C_2H_5\end{smallmatrix}$$

Formimidoaethylaether.

Dieselben sind nur in ihren HCl-Salzen bekannt, welche verschiedene bemerkenswerthe Umwandlungen erleiden. Beim Stehen mit Alkoholen werden sie in Orthoameisensäureester (s. diese) verwandelt:

$$HC\begin{smallmatrix}\nearrow NH.HCl\\ \searrow O.C_2H_5\end{smallmatrix} + 2CH_3.OH = HC\begin{smallmatrix}\nearrow O.CH_3\\ -O.CH_3\\ \searrow O.C_2H_5\end{smallmatrix} + NH_4Cl.$$

Mit Ammoniak und Aminen (primären und secundären) bilden sie Amidine:

$$HC\begin{smallmatrix}\nearrow NH.HCl\\ \searrow O.C_2H_5\end{smallmatrix} + NH_3 = HC\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}HCl + C_2H_5.OH.$$

In gleicher Weise reagiren alle andern Imidoaether. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin geben alle Imidoaether die den Aldoximen und Acetoximen entsprechenden Acidoxime (Ber. **17**, 185):

$$RC\begin{smallmatrix}\nearrow NH.HCl\\ \searrow O.C_2H_5\end{smallmatrix} + NH_2.OH = RC\begin{smallmatrix}\nearrow N(OH)\\ \searrow O.C_2H_5\end{smallmatrix} + NH_4Cl.$$

Den Imidoaethern entsprechen die Imidothioaether. Dieselben entstehen in analoger Weise durch Einwirkung von HCl auf Nitrile (der Benzolklasse) und Mercaptane:

$$C_6H_5.CN + HS.C_2H_5 = C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow S.C_2H_5\end{smallmatrix},$$

ferner aus den Thioamiden (der Benzolklasse) mit Alkyljodiden (Ber. **15**, 564):

$$C_6H_5.CS.NH_2 + C_2H_5J = C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow S.C_2H_5\end{smallmatrix} + HJ.$$

Die Imidothioaether besitzen die gleiche Constitution wie die Isothioamide (S. 262).

Die Amidine $R.C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{matrix}$, in welchen die Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sein können, entstehen:

1) aus den Imidchloriden, Thioamiden und Isothioamiden (S. 262) (Ber. **16**, 146) durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen (prim. u. secund.):

$$CH_3.CCl{:}N(C_6H_5) + NH_2.CH_3 = CH_3.C\begin{matrix}\nearrow N.CH_3\\ \searrow NH.C_6H_5\end{matrix} + HCl$$

$$C_6H_5.CS.NH_2 + NH_3 = C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{matrix} + H_2S;$$

2) aus den Nitrilen durch Erhitzen mit Chlorammonium oder mit HCl-Aminen:

$$CH_3.CN + NH_2.C_6H_5 = CH_3.C\begin{matrix}\nearrow N.C_6H_5\\ \searrow NH_2\end{matrix};$$

3) aus Säureamiden durch Einwirkung von HCl (Ber. **15**, 208)

$$2CH_3.CO.NH_2 = CH_3.C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{matrix} + CH_3.CO_2H;$$

4) aus den Imidoaethern (S. 313) mittelst Ammoniak und Aminen (Ber. **16**, 1647, **17**, 179).

Die Amidine sind einsäurige Basen, welche in freiem Zustande sehr unbeständig sind und leicht durch Einwirkung verschiedener Reagentien Wasser aufnehmen, die Imidgruppe abspalten und die Säuren oder Säureamide regeneriren:

$$CH_3.C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{matrix} + H_2O = CH_3.CO.NH_2 + NH_3.$$

Durch H_2S werden die Amidine unter Austritt der Imid- oder Amidgruppe in Thioamide (S. 262) übergeführt: in gleicher Weise reagirt CS_2, in dem zugleich Rhodanwasserstoff CNSH, resp. Senföle CS.NR gebildet werden (Ann. **192**, 30). Durch Essigsäureanhydrid erleiden sie verschiedenartige Umwandlungen (Ber. **17**, 176). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin wird in ihnen die Imidgruppe durch die Oximidgruppe N.OH ersetzt, unter Bildung von Oxamidinen $R.C\begin{matrix}\nearrow N.OH\\ \searrow NH_2\end{matrix}$ (Ber. **17**, 185).

Formamidin $CN_2H_4 = CH\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{matrix}$ (**Methenylamidin**) ist nur in seinen Salzen bekannt. Sein HCl-Salz $CN_2H_4.HCl$ entsteht aus CNH.HCl (S. 287) beim Erwärmen mit Alkohol:

$$2CNH.HCl + 2C_2H_5.OH = CN_2H_4.HCl + C_2H_5Cl + CHO_2.C_2H_5.$$

Es bildet sehr hygroskopische Krystalle, die bei 81° schmelzen, und wird durch Alkalien in NH_3 und Ameisensäure zersetzt.

Ein Hydroxylderivat des Formamidins ist das mit dem Harnstoff isomere sog. **Isuret** $CON_2H_4 = CH\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH.OH\end{smallmatrix}$. Es entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Cyanwasserstoff.

$$CHN + NH_2.OH = CH\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH.OH.\end{smallmatrix}$$

Das Isuret krystallisirt in dem Harnstoff ähnlichen, rhombischen Prismen und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 104—105°. Es reagirt alkalisch und bildet mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze, die beim Erwärmen ihrer Lösung sich in Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxylamin zersetzen. Beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt sich Isuret in N, CO_2, NH_3, Guanidin, Harnstoff und Biuret.

Acetamidin $C_2H_6N_2 = CH_3.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$ (**Acediamin**) entsteht beim Erhitzen von Acetamid im HCl-Strom. Sein HCl-Salz krystallisirt in grossen glänzenden Prismen und schmilzt bei 165°. Das durch Alkalien abgeschiedene Acetamidin reagirt stark alkalisch und zerfällt leicht in NH_3 und Essigsäure. Die höheren Amidine und ihre Alkylderivate werden leicht nach den allgemeinen Methoden erhalten (v. Ber. 17, 178).

Zu den Amidinen gehören ebenfalls die sog. Anhydrobasen und Aethenylderivate der Benzolreihe (s. diese).

Guanidin $CN_3H_5 = HN{:}C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$, Carb-diamid-imid, ist zuerst durch Oxydation von Guanin mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten worden; daher die Benennung. Synthetisch entsteht es beim Erhitzen von Jodcyan und NH_3, oder von Cyanamid (S. 311) und Salmiak in alkoholischer Lösung auf 100°:

$$CN.NH_2 + NH_3.HCl = C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2\\ =NH.HCl\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix},$$

ähnlich wie aus CNH Formamidin gebildet wird (S. 314). Ferner wird es durch Erhitzen von Chlorpikrin oder Orthokohlensäureester mit wässerigem Ammoniak auf 150° erhalten:

$$CCl_3(NO_2) + 3NH_3 = CN_3H_5.HCl + 2HCl + NO_2H.$$

Man gewinnt das Guanidin am leichtesten aus seinem Rhodan-Salz, welches durch längeres Erhitzen von Rhodanammonium auf 180—190° erhalten wird und durch weitere Umwandlung des zunächst gebildeten Thioharnstoffs entsteht:

$$2\,{}^{H_2N}_{H_2N}\!\!>\!CS = {}^{H_2N}_{H_2N}\!\!>\!C{:}NH,CNSH + H_2S.$$

Um aus dem Rhodan-Salz das freie Guanidin abzuscheiden, dampft man die wässerige Lösung mit der aequivalenten Menge Kaliumcarbonat ein, entzieht der Masse durch Kochen mit Alkohol das Rhodankalium, führt das rückständige kohlensaure Guanidin mittelst Schwefelsäure in das Sulfat über, und scheidet aus letzterem mittelst Baryt das freie Guanidin ab (Ber. 7, 92).

Das Guanidin bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Es ist eine starke Base, die an der Luft Kohlensäure absorbirt und mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Das Nitrat $CN_3H_5.HNO_3$ bildet grosse in Wasser schwer lösliche Blätter. Das HCl-Salz $CN_3H_5.HCl$ giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Das Carbonat $(CN_3H_5)_2.H_2CO_3$ bildet quadratische Säulen und reagirt alkalisch. Das Rhodansalz $CN_3H_5.HSCN$ krystallisirt in grossen Blättern, die bei 118° schmelzen.

Durch Alkoholradicale substituirte Guanidine entstehen nach analogen Reactionen wie das Guanidin, namentlich beim Erhitzen von Cyanamid mit den HCl-Salzen der primären Amine:

$$CN.NH_2 + NH_2(CH_3).HCl = CN_3H_4(CH_3).HCl.$$

Methylguanidin $CN_3H_4(CH_3)$, durch Silberoxyd aus dem HCl-Salz abgeschieden, bildet eine zerfliessliche krystallinische Masse und giebt mit 1 Aeq. der Säuren gut krystallisirende Salze. Es entsteht ebenfalls beim Kochen von Kreatin mit Quecksilberoxyd und Wasser.

Triaethylguanidin $CN_3H_2(C_2H_5)_3$ entsteht beim Kochen von Diaethylthioharnstoff und Aethylamin in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd, wobei der Schwefel direct durch die Imidgruppe ersetzt wird (vgl. Thioharnstoffe):

$$CS\!<\!{}^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + NH_2.C_2H_5 + HgO = C_2H_5.N{:}C\!<\!{}^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + HgS + H_2O.$$

Umgekehrt wird aus den alkylirten Guanidinen beim Erhitzen mit CS_2 die Imidgruppe durch Schwefel ersetzt (ähnlich wie bei den Amidinen, S. 314) unter Bildung von Thioharnstoffen.

Besonders zahlreich sind die Benzolderivate des Guanidins. Auch durch Säurereste kann der Wasserstoff des Guanidins ersetzt werden; wir werden diese Verbindungen bei den Harnstoffderivaten näher betrachten.

Wie mit Mineralsäuren, so bildet das Guanidin auch mit den Fettsäuren Salze. Erhitzt man dieselben auf 220—230°, so ent-

stehen unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak eigenthümliche Basen, die **Guanamine**, welche durch Zusammentritt von 1 Mol. der Säure mit 2 Mol. Guanidin gebildet sind. Dieselben sind einsäurig und besitzen wahrscheinlich eine den Amidinen (S. 314) ähnliche Structur. Es gehören hierher Formoguanamin $C_3H_5N_5$, aus Ameisensäure-guanidin, Acetoguanamin $C_4H_7N_5$, aus dem essigsauren Salz, Propioguanamin $C_5H_9N_5$, Butyro- und Isobutyroguanamin $C_6H_{11}N_5$ etc. (Ber. **9**, 454).

Zweiwerthige Verbindungen.

Wie aus den Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch einwerthige Gruppen die einwerthigen Verbindungen sich ableiten, ganz in derselben Weise deriviren durch Eintritt von zwei einwerthigen Gruppen die zweiwerthigen Verbindungen (vgl. S. 102).

Durch Ersetzung von Wasserstoff durch zwei Hydroxyle entstehen die zweiwerthigen Alkohole oder die Glycole, welche man auch als Dialkohole bezeichnen kann:

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CH_2.OH\end{matrix}.$$

Aethylenglycol.

Ersetzt man in den Glycolen zwei Wasserstoffe durch Sauerstoff, so entstehen die zweiwerthigen (dihydrischen) einbasischen Säuren, welche eine Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe enthalten:

$$C_2H_2O\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$$

Glycolsäure.

Durch weitere Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen durch Sauerstoff entstehen die zweiwerthigen, zweibasischen Säuren, welche 2 Carboxyle enthalten:

$$C_2O_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} = \begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$$

Oxalsäure.

An diese drei Hauptgruppen zweiwerthiger Verbindungen reihen sich dann in genetischem Zusammenhang mit ihnen stehende zahlreiche Derivate.

Im weiteren Sinne können als zweiwerthige Verbindungen alle Körper von doppelter und gemischter Function aufgefasst werden, wie die Keton-alkohole und Ketonsäuren (s. S. 266), und die Diketone (vgl. S. 250). Ferner gehören zu ihnen die Aldehyd-alkohole, wie Aldol $C_3H_6\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CHO\end{smallmatrix}$, die Dialdehyde, wie Glyoxal CHO.CHO, die Aldehydsäuren, wie Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$ etc. Da bis jetzt nur wenige solcher Verbindungen bekannt sind, so werden sie bei den Substanzen, zu welchen sie in naher genetischer Beziehung stehen, abgehandelt werden.

Zweiwerthige Alkohole oder Glycole.

Die Glycole wurden im Jahre 1856 von Würtz aus den Haloidverbindungen der Alkylene C_nH_{2n} erhalten. Sie entstehen nach folgenden Methoden:

1) Man erhitzt die Alkylenhaloide (S. 85) mit essigsaurem Silber (und Eisessig) oder mit essigsaurem Kalium in alkoholischer Lösung:

$$C_2H_4Br_2 + 2C_2H_3O_2.Ag = \underset{\text{Aethylendiacetat.}}{C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_3O\\ \diagdown O.C_2H_3O\end{smallmatrix}} + 2AgBr$$

Die so erhaltenen Essigsäureester werden durch Destillation gereinigt und dann mit Kalilauge verseift:

$$C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_3O\\ \diagdown O.C_2H_3O\end{smallmatrix} + 2KOH = C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + 2C_2H_3O_2K.$$

Bei der Einwirkung von essigsaurem Kalium entsteht gewöhnlich ein Gemenge von Diacetat und Monoacetat, wie auch von freiem Glycol; das Gemenge wird mit Kali- oder Barythydrat verseift. Eine directe Umwandlung der Alkylenhaloide in Glycole lässt sich auch erzielen durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd, oder Natrium- und Kaliumcarbonat (vgl. S. 106). Erhitzt man Aethylenbromid mit viel Wasser längere Zeit über 100^0, so wird es vollständig in Aethylenglycol umgewandelt, während bei wenig Wasser Aldehyd entsteht (Ann. **186**, 393).

2) Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man die Alkylene C_nH_{2n} mit wässeriger unterchloriger Säure schüttelt und die gebildeten Chlorhydrine mit wässerigem Silberoxyd zerlegt:

$$C_2H_4 + ClOH = C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \text{ und}$$

$$C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + AgOH = C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + AgCl.$$

In geringer Menge entstehen die Glycole auch durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf die Olefine C_nH_{2n}:

$$C_2H_4 + H_2O_2 = C_2H_4(OH)_2.$$

Aus der Bildungsweise der Glycole, aus den Alkylenen C_nH_{2n} mittelst deren Additionsprodukte, folgt, dass in den Glycolen die Hydroxyle an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Ein Kohlenstoffatom vermag nur eine Hydroxylgruppe fest zu binden. So kann man aus dem Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ nicht das entsprechende Aethylidenglycol $CH_3.CH(OH)_2$ erhalten. Wo solche Dihydroxyde entstehen müssten, scheidet sich Wasser aus und bilden sich die entsprechenden Anhydride — die Aldehyde (vgl. S. 184):

$$CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{bildet} \quad CH_3.CHO + H_2O.$$

Fester ist die Bindung von zwei Hydroxylen mit einem Kohlenstoffatom, wenn das benachbarte Kohlenstoffatom mit negativen Elementen verbunden ist. So ist das ziemlich beständige Hydrat des Chlorals $CCl_3.CHO + H_2O$ als eine Dihydroxylverbindung (als Trichloraethylidenglycol) aufzufassen $CCl_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$ (vgl. ferner die Glyoxylsäure und Mesoxalsäure). Es sind aber solche Hydroxylgruppen meist nicht, wie in den Glycolen, eines weitern Austausches fähig.

Während mithin die Bindung von zwei Hydroxylen an einem Kohlenstoffatom nur eine sehr lose ist, können dagegen zwei Sauerstoffatome fest gebunden werden, wenn letztere anderseits mit Alkohol- oder Säure-radicalen verkettet sind, — wie in

$$\underset{\text{Aethyliden-diaethylat}}{CH_3.CH\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Aethyliden-diacetat.}}{CH_3.CH\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O\\ \diagdown O.C_2H_3O\end{matrix}}$$

Die für die Glycole möglichen Isomerien leiten sich aus den entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffen nach den allgemeinen Regeln ab, mit der Beschränkung, dass an jedes Kohlenstoffatom nur eine Hydroxylgruppe gebunden werden kann. So deriviren vom Propan zwei Glycole $C_3H_6(OH)_2$:

$$\underset{\alpha\text{-Propylenglycol}}{CH_3.CH(OH).CH_2.OH} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Propylenglycol.}}{CH_2(OH).CH_2.CH_2.OH}$$

Ersteres enthält eine primäre und eine secundäre Alkoholgruppe (v. S. 106) und kann daher als primär-secundäres

Glycol bezeichnet werden; letzteres enthält zwei primäre Alkoholgruppen und stellt ein diprimäres Glycol dar etc. Aehnlich bezeichnet man auch zweckmässig die höheren Glycole.

Die Glycole sind neutrale dicke Flüssigkeiten, die allen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen den einwerthigen Alkoholen und dem dreiwerthigen Glycerin stehen. Mit der Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen alkoholischen OH-Gruppen nimmt die Löslichkeit derselben in Wasser zu, während die Löslichkeit in Alkohol und namentlich in Aether abnimmt; zugleich tritt eine beträchtliche Erhöhung der Siedepunkte ein und die Körper gewinnen einen süssen Geschmack, — indem so ein allmähliger Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu den Zuckerarten stattfindet. Dem entsprechend besitzen die Glycole einen süsslichen Geschmack, sind in Wasser sehr leicht, in Aether aber nur wenig löslich und sieden weit höher (um etwa 100^0) als die entsprechenden einwerthigen Alkohole.

Der Wasserstoff der Hydroxyle kann durch Alkalimetalle (unter Bildung von Metallglycolaten, S. 115), ferner durch Säure- und Alkohol-radicale ersetzt werden. Die Säureester entstehen durch Einwirkung der fettsauren Salze auf die Halogenverbindungen der Alkylene, oder auch der freien Säuren auf die Glycole (vergl. S. 253):

$$C_2H_4{<}^{OH}_{OH} + C_2H_3O.OH = C_2H_4{<}^{O.C_2H_3O}_{OH} + H_2O$$

$$C_2H_4{<}^{OH}_{OH} + 2C_2H_3O.OH = C_2H_4{<}^{O.C_2H_3O}_{O.C_2H_3O} + 2H_2O.$$

Die Alkoholaether entstehen aus den Metallglycolaten durch Einwirkung der Alkyljodide:

$$C_2H_4{<}^{ONa}_{OH} + C_2H_5J = C_2H_4{<}^{O.C_2H_5}_{OH} + NaJ$$

$$C_2H_4{<}^{ONa}_{ONa} + 2C_2H_5J = C_2H_4{<}^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + 2NaJ.$$

Bei der Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf die Glycole entstehen die primären und secundären Haloidester (v. S. 139); erstere bezeichnet man auch als Chlor- und Bromhydrine, letztere stellen die Halogenverbindungen der Alkylene dar:

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + HCl = C_2H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown Cl\end{matrix} + H_2O$$

Aethylenchlorhydrin

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + 2HCl = C_2H_4Cl_2 + 2H_2O$$

Aethylenchlorid.

Mit Jodwasserstoff findet beim Erhitzen eine weiter gehende Einwirkung statt (vergl. S. 80).

Die primären Haloidester können ebenfalls als Substitutionsprodukte der einwerthigen Alkohole aufgefasst werden:

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown Cl\end{matrix} = CH_2Cl.CH_2.OH$$

Glycolchlorhydrin Gechlor. Aethylalkohol.

Sie entstehen auch durch directe Addition von unterchloriger Säure an die Alkylene:

$$\begin{matrix}CH_2 \\ \| \\ CH_2\end{matrix} + ClOH = \begin{matrix}CH_2Cl \\ | \\ CH_2.OH\end{matrix}.$$

Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in einwerthige Alkohole übergeführt: $C_2H_4Cl.OH + H_2 = C_2H_5.OH + HCl$. Beim Erwärmen mit Salzen bilden sie primäre Säureester:

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OH\end{matrix} + C_2H_3O.OK = C_2H_4\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O \\ \diagdown OH\end{matrix} + KCl.$$

Lässt man auf die Haloidhydrine Alkalien einwirken, so entstehen die Anhydride der Glycole oder Alkylenoxyde:

$$\begin{matrix}CH_2Cl \\ | \\ CH_2.OH\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CH_2\diagdown \\ | \quad O \\ CH_2\diagup\end{matrix} + KCl + H_2O.$$

Aethylenoxyd.

Diese Alkylenoxyde, in denen der Sauerstoff an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist, sind mit den Aldehyden und Ketonen isomer und sieden niedriger als die letzteren. Obgleich von neutraler Reaction besitzen sie doch einen stark basischen Charakter, fällen aus Metallsalzen Metallhydroxyde und vereinigen sich direct mit Säuren zu primären Estern der Glycole:

$$C_2H_4O + HCl = C_2H_4\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OH.\end{matrix}$$

$$C_2H_4O + C_2H_3O.OH = C_2H_4\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O \\ \diagdown OH.\end{matrix}$$

Mit den Säureanhydriden vereinigen sie sich zu den secundären Estern der Glycole:

$$C_2H_4O + (C_2H_3O)_2O = C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_3O\\ \diagdown O.C_2H_3O\end{smallmatrix}.$$

In Wasser sind die Alkylenoxyde, im Unterschiede zu den Alkyloxyden oder Estern, leicht löslich; beim Erhitzen mit Wasser werden sie in die Glycole übergeführt (Ber. **16**, 397).

Ferner bilden die Glycole, gleich den einwerthigen Alkoholen, entsprechende Schwefelverbindungen, Amine und Sulfosäuren.

Methylenderivate.

Das **Methylenglycol** $CH_2(OH)_2$ ist nicht bekannt und nicht existenzfähig (S. 319). Wo es auftreten sollte scheidet es Wasser aus und bildet Methylenoxyd (d. h. Formaldehyd) resp. Trioxymethylen, — vgl. S. 184. Dagegen existiren Aether- und Esterderivate des Methylenglycols.

Methylen-diessigsäureester $CH_2(O.C_2H_3O)_2$ entsteht beim Erhitzen von Methylenjodid mit essigsaurem Silber. Eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 170° siedet. Beim Erwärmen mit Alkalien wird er verseift; anstatt des zu erwartenden Methylenglycols entsteht Trioxymethylen.

Methylen-dimethylaether $CH_2(O.CH_3)_2$, Methylal oder Formal, bildet sich bei der Oxydation von Methylalkohol mittelst MnO_2 und Schwefelsäure. Eine aetherische Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,855, die bei 42° siedet. Mischt sich mit Alkohol und Aether und löst sich in 3 Th. Wasser. Der Diaethylaether $CH_2(O.C_2H_5)_2$, aus Methylenchlorid CH_2Cl_2 mittelst Natriumalkoholat oder durch Destilliren von Trioxymethylen mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten, siedet bei 89°.

1) Aethylenglycol $C_2H_6O_2 = C_2H_4(OH)_2$.

Das Aethylenglycol ist eine farblose dicke Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,125 bei 0°, die bei 197,5° siedet. Mischt sich mit Wasser und Alkohol; in Aether ist es nur wenig löslich.

Darstellung. 1) Man erhitzt ein Gemenge von 195 Grm. Aethylenbromid (1 Mol.), 102 Gr. Kaliumacetat (2 Mol.) und 200 Gr. Alkohol von 90° am Rückflusskühler bis alles Aethylenbromid gelöst ist, filtrirt vom gebildeten Bromkalium ab und fractionirt das Filtrat (Demole). 2) Ein Gemenge von 188 Gr. Aethylenbromid, 138 Gr. Kaliumcarbonat und 1 Liter Wasser wird am Rückflusskühler gekocht bis alles Aethylenbromid gelöst ist (Ann. **192**, 240 u. 250).

Beim Erwärmen von Aethylenglycol mit Zinkchlorid verwandelt es sich unter Wasserabgabe in Aethylaldehyd (und Crotonaldehyd) (v. S. 124). Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht es in Glycolsäure und Oxalsäure über:

$$\begin{array}{c}CH_2.OH\\ |\\ CH_2.OH\\ \text{Glycol}\end{array}\ \text{giebt}\ \begin{array}{c}CH_2.OH\\ |\\ CO.OH\\ \text{Glycolsäure}\end{array}\ \text{und}\ \begin{array}{c}CO.OH\\ |\\ CO.OH\\ \text{Oxalsäure.}\end{array}$$

Zugleich entstehen auch die Aldehyd-Verbindungen

$$\begin{array}{c}CHO\\ |\\ CHO\\ \text{Glyoxal}\end{array}\ \text{und}\ \begin{array}{c}CHO\\ |\\ CO.OH\\ \text{Glyoxylsäure.}\end{array}$$

Auch beim Erhitzen von Glycol mit Kalihydrat auf 250^0 wird es unter Wasserstoffentwicklung zu Oxalsäure oxydirt.

Mit rauchender Salzsäure auf 200^0 erhitzt bildet Glycol Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$.

Metallisches Natrium löst sich in Glycol zu Natriumglycol $C_2H_4{<}\begin{smallmatrix}OH\\ ONa\end{smallmatrix}$ und (beim Erhitzen auf 170^0) zu Dinatriumglycol $C_2H_4(ONa)_2$; beide sind weisse krystallinische Körper, aus denen durch Wasser Glycol zurückgebildet wird. Bei der Einwirkung der Haloidverbindungen der Alkoholradicale geben sie die entsprechenden Aether.

Glycolaethylaether $C_2H_4{<}\begin{smallmatrix}OH\\ O.C_2H_5\end{smallmatrix}$ entsteht auch durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit Aethylalkohol. Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 127^0 siedet.

Glycoldiaethylaether $C_2H_4(O.C_2H_5)_2$ ist in Wasser unlöslich und siedet bei 123^0.

Unter den Säureestern seien erwähnt:

Glycol-monoacetat $C_2H_4{<}\begin{smallmatrix}O.C_2H_3O\\ OH\end{smallmatrix}$ ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei 182^0 siedet. Leitet man in dasselbe Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen ein, so entsteht **Glycolchloracetin** $C_2H_4{<}\begin{smallmatrix}O.C_2H_3O\\ Cl\end{smallmatrix}$ oder gechlorter Essigsäure-aethylester $CH_2Cl.CH_2.O.C_2H_3O$, der bei 144^0 siedet.

Glycol-diacetat $C_2H_4(O.C_2H_3O)_2$, durch Erwärmen von Aethylenbromid mit essigsaurem Silber, ist eine bei 186^0 siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,128 bei 0^0. Löst sich in 7 Th. Wasser.

Glycolchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.OH$ (s. S. 321), durch Erhitzen von Glycol auf 160^0 und Einleiten von HCl, oder durch Addition von ClOH zu C_2H_4 erhalten, ist eine mit Wasser mischbare Flüssig-

keit, die bei 128° siedet. Mit Chromsäuremischung oxydirt, bildet es Monochloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$. **Glycolbromhydrin** $C_2H_4Br.OH$ ist in Wasser wenig löslich und siedet bei 147°; sp. Gew. 1,66 bei 8°. Erhitzt man das Chlorhydrin mit Jodkalium, so entsteht **Glycoljodhydrin** $C_2H_4J.OH$, eine dicke Flüssigkeit, die sich beim Destilliren zersetzt.

Glycolschwefelsäure $C_2H_4<^{OH}_{O.SO_2.OH}$, beim Erwärmen von Glycol mit Schwefelsäure entstehend, ist der Aethylschwefelsäure (S. 143) ganz ähnlich und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Glycol und Schwefelsäure.

Glycolsalpetersäureester $C_2H_4(O.NO_2)_2$, Aethylendinitrat, entsteht beim Erwärmen von Aethylenjodid mit salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung oder durch Auflösen von Glycol in einem Gemenge von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure:

$$C_2H_4(OH)_2 + 2NO_2.OH = C_2H_4(O.NO_2)_2 + 2H_2O.$$

Letztere Reaction ist für alle Hydroxylverbindungen (die mehrwerthigen Alkohole und polyhydrischen Säuren) charakteristisch; der Wasserstoff des Hydroxyls wird durch die Gruppe NO_2 ersetzt.

Es ist eine in Wasser unlösliche gelbliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,483 bei 8°, welche beim Erhitzen explodirt (ähnlich dem sog. Nitroglycerin). Durch Alkalien wird der Ester in Salpetersäure und Glycol verseift.

Aethylencyanid $C_2H_4(CN)_2$ entsteht beim Erwärmen von Aethylenbromid und Cyankalium in alkoholischer Lösung und durch Electrolyse von Cyanessigsäure. Eine krystallinische Masse, die bei 54,5° schmilzt. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren bildet es gewöhnliche Bernsteinsäure und kann daher als Nitril der Bernsteinsäure $C_2H_4(CO_2H)_2$ aufgefasst werden (vgl. S. 304). Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Butylendiamin $C_4H_8(NH_2)_2$.

Aethylenoxyd $C_2H_4O = {}^{CH_2}_{CH_2}>O$, isomer mit Aethylaldehyd, entsteht durch Destillation von Glycolchlorhydrin oder Glycolchloracetin mit Kalilauge. Eine aetherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei 13,5° siedet; sp. Gew. 0,898 bei 0°. Mischt sich mit Wasser und verbindet sich damit allmählich zu Aethylenglycol.

Das Aethylenoxyd besitzt einen stark basischen Charakter; es fällt die Hydrate der Schwermetalle aus ihren Salzen und verbindet sich mit Säuren zu Estern (S. 321).

Mit Brom vereinigt es sich direct zu einem krystallinischen rothen Bromide $(C_2H_4O)_2.Br_2$, das bei 65° schmilzt und bei 95° destillirt. Durch Quecksilber wird das Bromid in Diaethylen-

oxyd $(C_2H_4O)_2 = \begin{matrix} CH_2\text{-}O\text{-}CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ CH_2\text{-}O\text{-}CH_2 \end{matrix}$ verwandelt, ein krystallinischer Körper, der bei 9° schmilzt und bei 102° destillirt. Mit Aethylaldehyd vereinigt sich Aethylenoxyd zu Aethylen-aethylidenaether $C_2H_4{<}{}^{O}_{O}{>}CH.CH_3$, einer bei 82,5° siedenden Flüssigkeit.

Aethylenthiohydrat $C_2H_4{<}{}^{SH}_{SH}$, Glycolmercaptan, entsteht beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung. Es ist eine mercaptanähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 146° siedet; sp. Gew. 1,12. In Wasser unlöslich, löst es sich in Alkohol und Aether. Aus der Lösung in Alkalien wird es durch Säuren wieder gefällt. Aus den Salzen der Schwermetalle fällt es Mercaptide, wie $C_2H_4.S_2Pb$.

Das **Monothiohydrat** $C_2H_4{<}{}^{SH}_{OH}$, durch Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Kaliumsulfhydrat erhalten, bildet Mercaptide mit 1 Aeq. der Metalle.

Aethylensulfid C_2H_4S, isomer mit dem Thioaldehyd $CH_3.CHS$, entsteht durch Erwärmen von Aethylenbromid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung, und ist ein krystallinischer Körper, der bei 110° schmilzt und bei 200° siedet. Aus der Dampfdichte folgt, dass ihm die verdoppelte Formel $(C_2H_4)_2S_2$ zukommt; es entspricht also dem Diaethylenoxyd. Mit Brom verbindet es sich zu dem Bromide $C_2H_4SBr_2$, welches mit Silberoxyd das Oxyd C_2H_4SO bildet. Mit Salpetersäure geht das Sulfid in das Sulfon $C_2H_4SO_2$ über (vgl. S. 134); beide Verbindungen sind krystallinisch.

Als zweiwerthiger diprimärer Alkohol kann das Aethylenglycol zwei Aldehyde bilden:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CHO \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

1ster Aldehyd Glycolylaldehyd — 2ter Aldehyd Glyoxal.

Glycolylaldehyd $C_2H_4O_2$, zugleich Alkohol und Aldehyd, entsteht aus Dichloraethylaether $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ (S. 130) beim Erhitzen mit Wasser, und aus $CH_2(OH).CHCl.O.C_2H_5$ (aus Dichloraether) bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Er ist nur in wässeriger Lösung bekannt und wird durch Silberoxyd zu Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ oxydirt. Das Glyoxal $C_2H_2O_2$ wird bei der Glyoxylsäure besprochen werden.

P o l y a e t h y l e n g l y c o l e.

Aehnlich anderen Dihydroxylverbindungen (s. anorganische Chemie) können die Glycole durch Zusammentritt mehrerer Molecüle unter Ausscheidung von Wasser sich zu P o l y g l y c o l e n condensiren. Dieselben entstehen durch directe Vereinigung der Glycole mit den Alkylenoxyden, namentlich beim Erwärmen auf 100^0:

$$C_2H_4O + C_2H_4(OH)_2 = \begin{array}{l} C_2H_4\langle^{OH} \\ \quad\quad O \\ C_2H_4\langle_{OH} \end{array} \quad \text{Diaethylenglycol.}$$

$$2C_2H_4O + C_2H_4\langle^{OH}_{OH} = \begin{array}{l} C_2H_4\langle^{OH} \\ \quad\quad O \\ C_2H_4\langle \\ \quad\quad O \\ C_2H_4\langle_{OH} \end{array} \quad \text{Triaethylenglycol.}$$

u. s. w.

Die Polyglycole bilden dicke, hoch siedende Flüssigkeiten, welche sich den Glycolen ganz ähnlich verhalten. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure können sie zu Anhydrosäuren oxydirt werden; so entsteht aus Diaethylenglycol Diglycolsäure (siehe diese).

Diaethylenglycol $(C_2H_4)_2O(OH)_2$ siedet bei 250^0. **Triaethylenglycol** $(C_2H_4)_3O_2(OH)_2$ siedet bei $285-290^0$. **Tetraethylenglycol** siedet über 300^0.

A e t h y l i d e n d e r i v a t e.

Das **Aethylidenoxyd** $CH_3.CHO$ ist der gewöhnliche Aethylaldehyd. Mischt man denselben mit Wasser, so erwärmt er sich unter Contraction; man kann annehmen, dass sich hierbei das unbeständige A e t h y l i d e n d i h y d r a t $CH_3.CH(OH)_2$ bildet (v. S. 184).

Aethyliden-dimethylaether $CH_3.CH\langle^{O.CH_3}_{O.CH_3}$ findet sich im rohen Holzgeist und bildet sich bei der Oxydation eines Gemenges von Methyl- und Aethylalkohol; ferner durch Erhitzen von Aethylaldehyd mit Methylalkohol (s. S. 187). Eine aetherische Flüssigkeit, die bei 64^0 siedet; sp. Gew. 0,867 bei 1^0.

Aethyliden-methylaethylaether $CH_3.CH\langle^{O.C_2H_5}_{O.CH_3}$ entsteht neben dem Dimethylaether bei der Oxydation von Holzgeist und Alkohol und siedet bei 85^0.

Aethyliden-diaethylaether $CH_3.CH\langle^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}$, **Acetal**, findet sich im Vorlauf der Brantweindestillation und entsteht: durch Oxydation

von Alkohol mittelst MnO_2 und Schwefelsäure; durch Erhitzen von Alkohol und Aethylaldehyd auf 100°; durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Aethylidenbromid und Monochloraether. Es ist eine in Wasser schwer lösliche, nach Alkohol riechende Flüssigkeit, die bei 104° siedet; sp. Gew. 0,8314 bei 20°. Gegen Alkalien ist es ziemlich beständig, durch verdünnte Säuren wird es leicht in Aldehyd und Alkohol zerlegt (Ber. 16, 512). Durch Einwirkung von Chlor auf Acetal entstehen die Substitutionsproducte: Mono-, Di- und Trichloracetal $CCl_3.CH.(O.C_2H_5)_2$, welche durch Schwefelsäure in Alkohol und substituirte Aldehyde gespalten werden (s. S. 192).

Säureester des Aethylidens entstehen durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Salzen der Fettsäuren, und durch Vereinigung von Aldehyd mit Säuren, Säurechloriden und Säureanhydriden (vgl. S. 187). Beim Kochen mit Alkalien werden sie verseift in Säuren und Aldehyd, welcher weiter verharzt wird.

Aethylidenchloracetat $CH_3.CH\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O \\ \diagdown Cl\end{matrix}$, gechlorter Essigsäureaethylester, ist eine bei 120° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser allmählich in Aldehyd, Essigsäure und HCl zerlegt wird.

Aethylidendiacetat $CH_3.CH\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O \\ \diagdown O.C_2H_3O\end{matrix}$ ist in Wasser schwer löslich, siedet bei 169° und wird durch Kochen mit Wasser in Aldehyd und Essigsäure gespalten.

Aethylidenverbindungen sind ferner das Aldehyd-ammoniak $CH_3.CH\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown OH\end{matrix}$ (186) und Cyanwasserstoff-Aldehyd $CH_3.CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown OH\end{matrix}$ (S. 186).

---

2) Propylenglycole $C_3H_8O_2 = C_3H_6(OH)_2$.

Beide der Theorie nach möglichen Propylenglycole sind bekannt:

$$\underset{\alpha\text{-Propylenglycol}}{CH_3.CH(OH).CH_2OH} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Propylenglycol.}}{CH_2(OH).CH_2.CH_2.OH}$$

α-Propylenglycol entsteht aus Propylenbromid durch Erhitzen mit Silberacetat und Verseifen des zunächst gebildeten Essigsäureesters mit Kalilauge. Ferner ist es aus Propylenchlorid durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd erhalten worden. Am leichtesten gewinnt man es durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat (Ber. 13, 1805). Eine süsslich schmeckende, dicke Flüssigkeit, die bei 188° siedet; sp. Gew. 1,051 bei 0°. Bei der Oxydation mittelst Platinschwarz

bildet es gew. Milchsäure; mit Chromsäure entsteht nur Essigsäure. Mit conc. HJ-Säure erwärmt bildet es Isopropylalkohol und Isopropyljodid.

Durch Vergährung mittelst *Bacterium termo* wird das gew. Propylenglycol optisch activ und giebt dann ein actives Propylenoxyd (Ber. 14, 843).

Das Propylendiacetat $C_3H_6(O.C_2H_3O)_2$ siedet bei 186°; sp. Gew. 1,109 bei 0°. Das α-Chlorhydrin $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf Allylchlorid. Siedet bei 127° und giebt mit Salpetersäure oxydirt Monochloressigsäure. Das β-Chlorhydrin $CH_3.CHCl.CH_2.OH$, durch Addition von ClOH zu Propylen erhalten, siedet gleichfalls bei 127°, giebt aber durch Oxydation α-Chlorpropionsäure $CH_3.CHCl.CO.OH$. α-Propylenoxyd $\begin{matrix} CH_3.CH \\ \dot{C}H_2 \end{matrix} \!>\! O$, aus den Chlorhydrinen, siedet bei 35°, ist in Wasser leicht löslich und bildet mit nascirendem Wasserstoff Isopropylalkohol $CH_3.CH(OH).CH_3$.

β-Propylenglycol $CH_2(OH).CH_2.CH_2.OH$, Trimethylenglycol, wird aus Trimethylenbromid durch Kochen mit viel Wasser oder Kaliumcarbonat gewonnen (Ber. 16, 393). Bemerkenswerth ist seine Bildung aus Glycerin durch Schizomyceten-Gährung. Es bildet eine dicke, mit Wasser und Alkohol mischbare Flüssigkeit, die bei 216° siedet; sp. Gew. 1,065 bei 0°. Durch Erhitzen mit HBr-Säure entsteht aus ihm zunächst das Bromhydrin, welches mittelst Cyankalium γ-Oxybuttersäure bildet. Bei gemässigter Oxydation bildet es β-Oxypropionsäure.

Sein Diacetat $CH_2(CH_2.O.C_2H_3O)_2$ siedet bei 210°; sp. Gew. 1,07 bei 19°. Das Chlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$ wird durch Einleiten von HCl in das Glycol erhalten, siedet bei 160°; sp. Gew. 1,146 bei 0°. Löst sich in 2 Vol. Wasser und giebt mit der Chromsäuremischung oxydirt β-Chlorpropionsäure. Das Trimethylenoxyd $CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!O$ wird durch Erhitzen des Chlorhydrins mit Kalihydrat erhalten. Eine penetrant riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei 50° siedet; mischt sich mit Wasser und condensirt sich leicht.

3) Butylenglycole $C_4H_{10}O_2 = C_4H_8(OH)_2$.

Von den 6 theoretisch möglichen Butylenglycolen (S. 319) sind 4 bekannt.

1) **α-Butylenglycol** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ aus α-Butylenbromid

siedet bei 191—192°; sp. Gew. 1,0189 bei 0°. Mit Salpetersäure oxydirt zerfällt es in Glycolsäure und Glyoxylsäure.

2) **β-Butylenglycol** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$ entsteht in geringer Menge, neben Aethylalkohol, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerigen Aethylaldehyd (s. S. 191); als Zwischenproduct entsteht hierbei wahrscheinlich das Aldol (siehe weiter), aus welchem es auch direct durch Natriumamalgam erhalten werden kann (Ber. **16**, 2505):

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CHO + H_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH.$$

Es ist eine dicke Flüssigkeit, die bei 207° siedet und sich mit Wasser und Alkohol mischt. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure oder Chromsäuremischung entstehen Essigsäure und Oxalsäure (neben etwas Crotonaldehyd).

Der Aldehyd dieses Butylenglycols ist das sog.

Aldol $C_4H_8O_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$, β-Oxybutylaldehyd. Es entsteht durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Crotonaldehyd (S. 197) und auf Aethylaldehyd (v. S. 191):

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO.$$

Man lässt ein in der Kälte bereitetes Gemenge von Aethylaldehyd mit verdünnter Salzsäure 2—3 Tage bei mittlerer Temperatur stehen, bis es sich gelb gefärbt. Hierauf neutralisirt man mit Soda, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und destillirt das hinterbliebene Aldol im Vacuum (vgl. Ber. **14**, 2069).

Das Aldol ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,120 bei 0°, die sich mit Wasser mischt. Beim Stehen verwandelt es sich in eine zähe Flüssigkeit, die sich nicht ausgiessen lässt. In Vacuum destillirt das Aldol unzersetzt gegen 100°; unter Luftdruck destillirt, verliert es Wasser und bildet Crotonaldehyd:

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CHO = CH_3.CH:CH.CHO + H_2O.$$

Als Aldehyd reducirt das Aldol Silber aus ammoniakalischer Silbernitratlösung. Mit Silberoxyd und Wasser erwärmt, bildet es β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$.

Bei längerem Aufbewahren polymerisirt sich das Aldol und scheidet Krystalle von Paraldol $(C_4H_8O_2)_n$ aus, welche bei 80—90° schmelzen. Bleibt bei der Aldolbereitung das Gemenge von Aldehyd und Salzsäure längere Zeit stehen, so condensirt sich Aldol unter Wasseraustritt zu sog. Dialdin $C_8H_{14}O_3$, einem krystalli-

nischen Körper, der bei 139° schmilzt und ammoniak. Silberlösung reducirt.

Mit Ammoniakgas vereinigt sich Aldol in aetherischer Lösung zu Aldolammoniak $C_4H_8O_2.NH_3$, einem dicken, in Wasser löslichen Syrup. Beim Erhitzen mit Ammoniak enstehen die Basen $C_8H_{15}NO_2$, $C_8H_{13}NO$ (Oxytetraldin, p. 197) und $C_8H_{11}N$ (Collidin). Mit Anilin bildet Aldol Methylchinolin.

3) **γ-Butylenglycol** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$, aus β-Butylenbromid, siedet bei 183—184°, sp. Gew. 1,048 bei 0°; wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

4) **Isobutylenglycol** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.OH$, aus Isobutylenbromid, siedet bei 176—178°; sp. Gew. 1,0129 bei 0°. Wird durch Salpetersäure zu α-Oxyisobuttersäure oxydirt.

Sein Chlorhydrin $(CH_3)_2CCl.CH_2.OH$ entsteht durch Addition von ClOH zu Isobutylen, siedet bei 128—130° und giebt durch Oxydation Chlorisobuttersäure.

4) **Amylenglycole** $C_5H_{12}O_2 = C_5H_{10}(OH)_2$:

1) **β-Amylenglycol** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$, aus β-Amylenbromid (S. 69), siedet bei 187°; sp. Gew. 0,994 bei 0°. Giebt durch Oxydation mittelst Salpetersäure α-Oxybuttersäure und Essigsäure.

2) **α-Isoamylenglycol** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2(OH)$, aus α-Isoamylenbromid, siedet bei 206°; sp. Gew. 0,998 bei 0°. Giebt durch Oxydation Oxyisovaleriansäure.

3) **β-Isoamylenglycol** $(CH_3)_2C(OH).CH(OH).CH_3$, aus β-Isoamylenbromid, siedet bei 177°; sp. Gew. 0,967 bei 0°. Giebt durch Oxydation α-Oxyisobuttersäure.

5) **Hexylenglycole** $C_6H_{14}O_2$.

1) **Hexylenglycol** $C_6H_{12}(OH)_2$, aus Hexylenbromid, siedet bei 207°; sp. Gew. 0,967 bei 0°.

2) **Diallylhydrat** $C_6H_{12}(OH)_2$ wird aus dem Diallyl $(C_3H_5)_2$ (S. 74) vermittelst der HJ-Verbindung $C_6H_{12}J_2$ erhalten. Es siedet bei 212—215°.

3) **Tetramethyl-aethylenglycol** $(CH_3)_2C(OH).C(OH).(CH_3)_2$ oder **Pinakon**, entsteht neben Isopropylalkohol bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder Natrium auf wässeriges Aceton (v. S. 199):

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO + CO\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)\!-\!C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix};$$

ferner aus dem Bromid des Tetramethylaethylens (aus Dimethylisopropylcarbinol). Es krystallisirt aus der concentr. wässerigen Lösung als Hydrat $C_6H_{14}O_2 + 6H_2O$ in grossen quadratischen Tafeln, die bei 42° schmelzen und an der Luft allmählich verwittern. Wasserfrei bildet es eine krystallinische Masse, die bei 38° schmilzt und bei 171—172° siedet.

Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure geht das Pinakon unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und molecularer Umlagerung in das sog. Pinacolin $C_6H_{12}O$ über (vgl. S. 206).

Das Dimethylpinakon ist der Repräsentant einer Reihe ähnlich constituirter Glycole — der **Pinakone**; dieselben enthalten 2 Hydroxyle an zwei benachbarte C-Atome gebunden, welche wiederum mit 2 Alkylen verkettet sind. Die Pinakone zeigen alle das gleiche Verhalten, dass sie mit Säuren erwärmt Wasser abspalten und unter molecularer Umlagerung Ketone — die Pinacoline (S. 199) bilden (vgl. auch Benzpinakon).

Ein anderes Pinakon der Fettreihe ist das **Methylaethylpinakon** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!C(OH)\text{-}C(OH)\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}$, welches aus Methylaethylketon $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CO$ erhalten wird. Es bildet eine krystallinische Masse, die gegen 28° schmilzt und bei 200—205° siedet; mit Wasser bildet es kein Hydrat. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (mit 1 Th. Wasser verdünnt) bildet es durch Umlagerung einer Methylgruppe das Pinakolin

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ CH_3\text{-}C\text{-}CO\text{-}C_2H_5 \\ C_2H_5\diagup \end{matrix} \quad \text{Aethyl-tertiäramylketon,}$$

eine kampferartig riechende Flüssigkeit, die bei 145—150° siedet und durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Essigsäure und Dimethylaethylessigsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{C_2H_5}\!\!>\!C.CO_2H$ gespalten wird.

Die höheren Glycole sind nur wenig untersucht.

Amine der zweiwerthigen Radicale.

Aehnlich den einwerthigen Alkylen, vermögen auch die zweiwerthigen Radicale durch Ersetzung von je 2 Wasserstoffatomen in 2 Molecülen Ammoniak primäre, secundäre und tertiäre **Diamine** zu bilden. Man erhält dieselben durch Erhitzen der Alkylenbromide mit alkoh. Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° (vgl. S. 150):

$$\underset{\text{Aethylenbromid}}{C_2H_4Br_2} + 2NH_3 = \underset{\text{Aethylendiamin.}}{C_2H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}.2HBr}$$

$$2C_2H_4Br_2 + 4NH_3 = \underset{\text{Diaethylendiamin.}}{\begin{matrix} \diagup C_2H_4 \diagdown \\ N\text{-}C_2H_4\text{-}N.2HBr \\ \diagdown H \quad H \diagup \end{matrix}} + 2NH_4Br$$

$$3C_2H_4Br_2 + 6NH_3 = N\begin{matrix} \diagup C_2H_4 \diagdown \\ -C_2H_4- \\ \diagdown C_2H_4 \diagup \end{matrix}N.2HBr + 4NH_4Br.$$

Triaethylendiamin.

Aus dem Gemenge der HBr-Salze scheidet man durch Destillation mit Kalilauge die freien Diamine ab und trennt sie dann durch fractionirte Destillation. Als Derivate zweier Ammoniakmolecüle sind die Diamine zweisäurige Basen, welche sich direct mit 2 Aeq. der Säuren zu Salzen vereinigen.

In den primären und secundären Diaminen kann der Amidwasserstoff (bei der Einwirkung von Alkyljodiden) noch durch Alkyle ersetzt werden, während die tertiären Diamine sich mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden vereinigen.

Ferner verbinden sich die Diamine direct mit Wasser zu Ammoniumoxyden:

$$C_2H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + H_2O = C_2H_4\begin{matrix} \diagup NH_3 \diagdown \\ \diagdown NH_3 \diagup \end{matrix}O.$$

Diese Ammoniumoxyde sind sehr beständig und scheiden nur bei der Destillation über Kalihydrat wieder Wasser aus; mit Säuren bilden sie, unter Abscheidung von Wasser, Diaminsalze.

Von den zahlreichen nach diesen Methoden erhaltenen Diaminverbindungen seien erwähnt:

Aethylendiamin $C_2H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ ist eine farblose, bei 123° siedende Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und ammoniakähnlich riecht. Es entsteht ebenfalls durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) auf Dicyan (v. S. 152):

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H_2 = \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{matrix}.$$

Bei Einwirkung von salpetriger Säure wird das Aethylendiamin in Aethylenoxyd übergeführt, wobei wahrscheinlich zuerst Aethylenglycol entsteht (vgl. S. 153):

$$\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{matrix} + N_2O_3 = \begin{matrix} CH_2 \diagdown \\ | \quad O \\ CH_2 \diagup \end{matrix} + 2H_2O + 2N_2.$$

Diaethylendiamin $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\}N_2H_2$ siedet bei 172°. **Triaethylendiamin** $(C_2H_4)_3N_2$ siedet bei 210°.

Lässt man tertiäre Monamine auf Aethylenbromid einwirken, so vereinigen sie sich direct zu Bromiden von Ammoniumbasen:

$$(C_2H_5)_3N + C_2H_4Br_2 = \left.\begin{matrix} (C_2H_5)_3 \\ C_2H_4Br \end{matrix}\right\}\overset{v}{N}.Br.$$

In diesen Verbindungen ist das an Stickstoff gebundene Brom leicht eines Austausches fähig, während das andere Bromatom fester gebunden ist. Bei der Einwirkung von Silbernitrat entsteht das salpetersaure Salz des Triaethyl-bromaethyl-ammoniums:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\}N.O.NO_2.$$

Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird auch das an Kohlenstoff gebundene Bromatom angegriffen, wobei unter Austritt von HBr die Gruppe $CH_2Br.CH_2$ in die Vinylgruppe $CH_2:CH$ übergeführt wird; es entsteht so die Triaethyl-vinyl-ammoniumbase $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\overset{v}{N}.OH.$

Oxyaethylbasen oder Hydramine.

Lässt man Aethylenoxyd mit wässerigem Ammoniak zusammenwirken, so entstehen durch directe Vereinigung von 1, 2 und 3 Molecülen Aethylenoxyd mit 1 Mol. Ammoniak die Basen:

$CH_2(OH).CH_2.NH_2$ Aethylenhydramin

$$\begin{matrix}CH_2(OH).CH_2\diagdown\\CH_2(OH).CH_2\diagup\end{matrix}NH$$ Diaethylenhydramin

$$\begin{matrix}CH_2(OH).CH_2\diagdown\\CH_2(OH).CH_2-N\\CH_2(OH).CH_2\diagup\end{matrix}$$ Triaethylenhydramin.

Die HCl-Salze dieser Basen entstehen auch bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.OH$ auf Ammoniak. Man trennt diese Basen durch fractionirte Krystallisation ihrer HCl-Salze oder der Platindoppelsalze. Sie bilden dicke, stark alkalische Flüssigkeiten, die bei der Destillation sich zersetzen.

Aehnlich wie mit Ammoniak vereinigen sich die Alkylenoxyde und die Alkylenchlorhydrine auch mit den Aminen. Solche Oxyalkylbasen können auch aus Allylaminen durch Addition von Wasser (bei der Einwirkung von Schwefelsäure) gewonnen werden (Ber. **16**, 532). Die mit den secundären Aminen entstehenden Basen sind Alkamine oder Alkine genannt worden (Ber. **15**, 1143):

$$(C_2H_5)_2NH + CH_2Cl.CH_2.OH = \underset{\text{Triaethylalkamin.}}{(C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.OH} + ClH.$$

Beim Erwärmen mit organischen Säuren und Salzsäure bilden diese Oxyaethylbasen (durch Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs durch Säureradicale) esterartige Verbindungen, welche als Alkeïne bezeichnet werden (s. Tropeïn).

Besonders bemerkenswerth sind die mit den tertiären Aminen entstehenden Basen, zu denen das seiner physiologischen Bedeutung wegen wichtige Cholin gehört.

Cholin $C_5H_{15}NO_2 = C_2H_4\langle{}^{OH}_{N(CH_3)_3.OH}$, Trimethylaethylenhydrin-ammoniumhydrat, wurde zuerst in der Galle aufgefunden (daher Cholin oder Bilineurin genannt). Es ist im Thierorganismus sehr verbreitet, namentlich im Hirn und im Eidotter, in welchem es als Lecithin, einer Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren, enthalten ist. Ferner entsteht es aus Sinapin (dem Alkaloide von *Sinapis alba*) durch Kochen mit Alkalien (daher der Name Sinkalin). Künstlich erhält man Cholin durch Erwärmen von Trimethylamin mit Aethylenoxyd in wässeriger Lösung:

$$(CH_3)_3N + C_2H_4O + H_2O = (CH_3)_3\overset{v}{N}\langle{}^{CH_2\,CH_2.OH}_{OH}\ .$$

In gleicher Weise entsteht mittelst Aethylenchlorhydrin das HCl-Salz (Ammoniumchlorid):

$$(CH_3)_3N + CH_2Cl.CH_2.OH = (CH_3)_3N\langle{}^{CH_2.CH_2.OH}_{Cl}\ .$$

Das Cholin ist ein nur schwierig krystallisirender, an der Luft zerfliesslicher Körper. Es reagirt stark alkalisch und absorbirt Kohlensäure. Das Platindoppelsalz $(C_5H_{14}ONCl)_2.PtCl_4$ krystallisirt in schönen, rothgelben Tafeln, die in Alkohol unlöslich sind.

Das dem Cholin isomere **Isocholin** $CH_3.CH(OH)N(CH_3)_3.OH$ ist durch Methylirung von Aldehydammoniak erhalten worden (Ber. **16**, 207). Ein Oxycholin ist das Muscarin $C_2H_3(OH)_2N(CH_3)_3.OH$, das in Fliegenschwamm vorkommt und durch Oxydation von Cholin mittelst Salpetersäure erhalten werden kann.

Beim Erhitzen von Cholin mit HJ-Säure entsteht die Verbindung $(CH_3)_3N\langle{}^{CH_2.CH_2J}_{J}$, aus welcher durch wässeriges Silberoxyd Trimethyl-vinyl-ammoniumhydrat

$$(CH_3)_3\overset{v}{N}\langle{}^{CH:CH_2}_{OH} = C_5H_{13}NO$$

gebildet wird. Diese dem Cholin sehr ähnliche Base ist auch aus der Gehirnsubstanz gewonnen und **Neurin** benannt worden. Sie ist sehr giftig, den durch Fäulniss von Eiweisstoffen entstehenden sog. **Ptomaïnen** sehr ähnlich und vielleicht mit ihnen identisch. Auch durch Fäulniss von Cholin entsteht Neurin (Ber. **17**, 1137).

In naher Beziehung zum Cholin steht das **Betaïn** $C_5H_{11}NO_2$ (Oxyneurin, Lycin), welchesals Trimethylglycocoll aufgefasst

werden muss (siehe dieses). Es entsteht durch gemässigte Oxydation von Cholin, indem die primäre Alkoholgruppe $-CH_2.OH$ in die Carboxylgruppe verwandelt wird, und das so zunächst gebildete Ammoniumhydroxyd Wasser abspaltet (vergl. Amidosäuren):

$$(CH_3)_3\overset{v}{N}\begin{matrix}\diagup CH_2.CO.OH \\ \diagdown OH\end{matrix} = (CH_3)_3\overset{v}{N}\begin{matrix}\diagup CH_2.CO \\ \diagdown O\end{matrix} + H_2O.$$

Trimethylglycocoll.

Direct synthetisch erhält man das HCl-Salz beim Erhitzen von Trimethylamin mit Monochloressigsäure:

$$(CH_3)_3N + CH_2Cl.CO.OH = (CH_3)_3\overset{v}{N}\begin{matrix}\diagup CH_2.CO.OH \\ \diagdown Cl\end{matrix}.$$

Fertig gebildet kommt das Betaïn in der Runkelrübe (*Beta vulgaris*) vor und ist daher in der Runkelrübenmelasse enthalten. Es krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Wasser in glänzenden Krystallen, die an der Luft zerfliessen, reagirt neutral und hat einen süsslichen Geschmack. Bei 100° verliert es 1 Mol. Wasser. Beim Kochen mit Alkalien wird es unter Entwicklung von Trimethylamin zersetzt.

Phosphorbasen.

Aehnlich wie vom Ammoniak leiten sich auch vom Phosphorwasserstoff PH_3 zahlreiche Diphosphine ab, welche den Diaminen ganz analog sind (vgl. S. 160).

Lässt man Triaethylphosphin auf Aethylenbromid einwirken, so vereinigen sich beide Körper zu den Verbindungen:

$$(C_2H_5)_3P + C_2H_4Br_2 = (C_2H_5)_3P\begin{matrix}\diagup C_2H_4Br \\ \diagdown Br\end{matrix}$$

Triaethyl-bromaethyl-phosphoniumbromid

und

$$2(C_2H_5)_3P + C_2H_4Br_2 = \begin{matrix}(C_2H_5)_3P\diagup Br \\ \diagdown C_2H_4 \\ (C_2H_5)_3P\diagup \diagdown Br\end{matrix}$$

Hexaaethyl-aethylen-diphosphoniumbromid.

Durch Einwirkung von Silbernitrat oder Silberoxyd erhält man die entsprechenden freien Phosphoniumbasen.

Auch das Triaethylarsin $As(C_2H_5)_3$ bildet mit Aethylenbromid ähnliche Verbindungen.

Sulfosäuren der zweiwerthigen Radicale (v. S. 145).

Methylendisulfosäure $CH_2\langle{SO_3H \atop SO_3H}$, **Methionsäure**, entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Acetamid oder Cyanmethyl $CH_3.CN$ und krystallisirt in langen zerfliesslichen Nadeln. Ihr Baryumsalz $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Wasser schwer löslich; aus der Lösung der Säure wird es durch Chlorbaryum gefällt. Die freie Säure ist sehr beständig und wird beim Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt.

Methylenhydrinsulfosäure $CH_2\langle{OH \atop SO_3H}$, oder Oxymethylsulfosäure $CH_2(OH).SO_3H$, wird durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Methylalkohol und Kochen des Productes mit Wasser erhalten; es bildet sich hierbei wahrscheinlich zuerst eine der Aethionsäure (S. 338) entsprechende Verbindung. Sie krystallisirt nur schwierig und ist sehr beständig; ihr Baryumsalz krystallisirt ohne Wasser in kleinen Tafeln.

Neben der Methylenhydrinsulfosäure entstehen Oxymethylendisulfosäure $CH(OH)\langle{SO_3H \atop SO_3H}$ und Methintrisulfosäure $CH(SO_3H)_3$.

Aethylendisulfosäure $C_2H_4\langle{SO_3H \atop SO_3H}$ entsteht: durch Oxydation von Glycolmercaptan und Aethylenrhodanid mittelst conc. Salpetersäure; durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether; ferner beim Kochen von Aethylenbromid mit einer conc. Lösung von Kaliumsulfit:

$$C_2H_4Br_2 + 2KSO_2.OK = C_2H_4\langle{SO_2.OK \atop SO_2.OK} + 2KBr.$$

Sie bildet eine in Wasser leicht lösliche, schwer krystallisirbare, dicke Flüssigkeit; krystallisirt, schmilzt sie bei 94⁰. Das Baryumsalz $C_2H_4(SO_3)_2Ba$ krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen Tafeln.

Aethylenhydrinsulfosäure ${CH_2\text{—}OH \atop |\atop CH_2\text{—}SO_3H}$, **Isaethionsäure**, Oxyaethylsulfosäure $C_2H_4(OH).SO_3H$, ist mit der Aethylschwefelsäure $SO_4H(C_2H_5)$ isomer. Sie entsteht: durch Oxydation von Monothioaethylenglycol $C_2H_4\langle{OH \atop SH}$ mittelst Salpetersäure; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Taurin (S. 337):

$$C_2H_4\langle{NH_2 \atop SO_3H} + NO_2H = C_2H_4\langle{OH \atop SO_3H} + N_2 + H_2O;$$

durch Erhitzen von Aethylenchlorhydrin mit Kaliumsulfit:

$$C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} + KSO_3K = C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown SO_3K\end{smallmatrix} + KCl;$$

ferner beim Kochen von Aethionsäure mit Wasser (s. S. 338).

Zur Darstellung von Isaethionsäure leitet man die Dämpfe von SO_3 in stark gekühlten wasserfreien Alkohol oder Aether, verdünnt mit Wasser und kocht einige Stunden lang. Die resultirende Lösung enthält dann Isaethionsäure, Schwefelsäure und etwas Methionsäure. Man sättigt dieselbe mit Baryumcarbonat und filtrirt vom Baryumsulfat ab. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirt zuerst methionsaures Baryum aus, später nach dem Eindampfen isaethionsaures Baryum (Ber. **14**, 64. Ann. **223**, 198).

Die Isaethionsäure wird als eine dicke Flüssigkeit erhalten, die über Schwefelsäure zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Als Sulfosäure wird sie beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Ihre Salze sind sehr beständig und gut krystallisirbar.

Das Baryumsalz ist wasserfrei. Das Ammoniumsalz krystallisirt in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 135°; auf 210—220° erhitzt bildet es das Ammoniumsalz der Diisaethionsäure (Ber. 14, 65). Der Aethylester der Isaethionsäure $C_2H_4(OH).SO_3.C_2H_5$, eine gegen 120° siedende Flüssigkeit, scheint bei der Destillation des Schwefelsäurediaethylesters zu entstehen (S. 141) (v. Ber. 15, 947). Durch Chromsäure wird Isaethionsäure zu Sulfoessigsäure oxydirt.

Lässt man PCl_5 auf Isaethionsäure oder deren Salze einwirken, so entsteht das Chlorid $C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown SO_2Cl\end{smallmatrix}$, eine bei 200° siedende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Wasser Chloraethylsulfosäure $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$ bildet (Ann. 223, 212).

Taurin $C_2H_7NSO_3$, Amidoaethylsulfosäure $C_2H_4\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown SO_3H\end{smallmatrix}$, findet sich in Verbindung mit Cholsäure als Taurocholsäure (siehe diese) in der Galle der Ochsen und vieler anderer Thiere, wie auch in verschiedenen anderen thierischen Secreten. Künstlich erhält man es durch Erhitzen der Chloraethylsulfosäure $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$ (aus Isaethionsäure mittelst PCl_5) mit wässerigem Ammoniak.

Das Taurin krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser aber leicht löslich sind. Es schmilzt und zersetzt sich gegen 240°.

Das Taurin enthält die Gruppen NH_2 und SO_3H, ist daher zugleich Base und Sulfosäure; da aber beide Gruppen

sich neutralisiren, so reagirt es neutral. Es vermag aber mit Alkalien Salze zu bilden. Aus der Lösung in Säuren scheidet es sich unverändert aus (vergl. Glycocoll).

Durch salpetrige Säure wird das Taurin in Isaethionsäure (S. 336) übergeführt. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird es nicht verändert; beim Schmelzen mit Kalihydrat aber zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown SO_3K\end{matrix} + 2KOH = C_2H_3KO_2 + SO_3K_2 + NH_3 + H_2.$$

Durch Methylirung von Taurin (mittelst Methyljodid und Aetzkali) entsteht das dem Betaïn (S. 334) analoge **Taurobetaïn** $(CH_3)_3.\overset{v}{N}\begin{matrix}\diagup C_2H_4 \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}SO_2$.

Leitet man die Dämpfe von Schwefeltrioxyd in wasserfreien Alkohol, so entsteht das sog. **Carbylsulfat** $C_2H_4S_2O_6$ (v. Ann. **223**, 210), welches als Anhydrid der Aethionsäure aufzufassen ist:

$$\begin{matrix}CH_2\text{–}O\text{–}SO_2\diagdown\\ \dot{C}H_2\text{–}SO_2\text{——}O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_2\text{–}O\text{–}SO_2.OH\\ \dot{C}H_2\text{–}SO_2.OH\end{matrix}$$

Carbylsulfat — Aethionsäure.

Das Carbylsulfat entsteht ebenfalls durch directe Vereinigung von Aethylen mit $2SO_3$ und stellt eine zerfliessliche, krystallinische Masse dar, die bei 80° schmilzt. Mit Wasser bildet es sogleich die **Aethionsäure** $C_2H_4\begin{matrix}\diagup O.SO_3H\\ \diagdown SO_3H\end{matrix}$, die ihrer Constitution nach zugleich Sulfosäure und saurer Schwefelsäureester ist. Sie ist daher zweibasisch und zerfällt, entsprechend ihrer Constitution, beim Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Isaethionsäure:

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup O.SO_3H\\ \diagdown SO_3H\end{matrix} + H_2O = C_2H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown SO_3H\end{matrix} + SO_4H_2.$$

Sulfosäuren des Aethylidens. Die Beziehungen der hierher gehörenden Sulfosäuren zu denen des Aethylens, wie auch zu den entsprechenden Carbonsäuren, sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

$$\begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CH_2.CO_2H\end{matrix} \qquad CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$$

Aethylenmilchsäure — Aethylidenmilchsäure.

$$\begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CH_2.SO_3H\end{matrix} \qquad CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown SO_3H\end{matrix}$$

Isaethionsäure — Aethylidenhydrinsulfosäure.

$\begin{array}{l}CH_2.SO_3H\\ \vert\\ CH_2.SO_3H\end{array}$	$CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$
Aethylendisulfosäure	Aethyliden-disulfosäure.
$\begin{array}{l}CH_2.CO_2H\\ \vert\\ CH_2.CO_2H\end{array}$	$CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$
Aethylendicarbonsäure Bernsteinsäure	Aethylidendicarbonsäure Isobernsteinsäure.

Als Salze der **Aethylidenhydrinsulfosäure** sind die Verbindungen zu betrachten, welche durch Vereinigung der Aldehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien entstehen (vgl. S. 186):

$$CH_3.CHO + SO_3KH = CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}OH\\SO_3K\end{matrix}\right. .$$

Das **Kaliumsalz** ist wasserfrei und krystallisirt in Nadeln; das **Natriumsalz** $C_2H_4(OH).SO_3Na + H_2O$ bildet glänzende Blättchen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Säuren zerfallen sie in Aldehyd, Wasser und Sulfite.

Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit wässerigem neutralem Natriumsulfit auf etwa 140° entsteht **Aethylidenchlorsulfosäure** $CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}Cl\\SO_3H\end{matrix}\right.$, α-Chloraethylsulfosäure, welche ziemlich beständig ist und gut krystallinische Salze bildet. Das Natriumsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen.

Die **Aethylidendisulfosäure** $CH_3.CH(SO_3H)_2$ entsteht durch Oxydation von Thioaldehyd oder Thialdin mit MnO_4K und bildet sehr beständige Salze (Ber. **12**, 682).

Zweiwerthige einbasische Säuren.

Oxyfettsäuren.

$$C_nH_{2n}\left\langle\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}\right. .$$

Die Säuren dieser Reihe, von der empirischen Formel $C_nH_{2n}O_3$, zeigen in ihrem ganzen Verhalten einen zweifachen Charakter. Da sie eine Carboxylgruppe enthalten, sind sie **einbasische Säuren**, mit allen den letzteren zukommenden Eigenschaften und Umwandlungsweisen; die mit dem Radical verbundene Gruppe OH verleiht ihnen ferner alle Eigenschaften der **einwerthigen Alkohole**. Sie können daher als **Alkoholsäuren** (entsprechend den Ketonsäuren, S. 267) bezeichnet werden. Früher nannte man sie **zweiwerthige** oder **di-**

hydrische (zweiatomige) Säuren, da sie zwei Hydroxyle enthalten (ein alkoholisches und ein säureartiges) und durch Oxydation der zweiwerthigen Alkohole entstehen können (v. S. 323). Gegenwärtig werden sie meist als Oxy- oder Hydroxyfettsäuren bezeichnet, da sie aus den Fettsäuren durch Ersetzung eines Wasserstoffatomes durch Hydroxyl deriviren:

$$\underset{\text{Propionsäure}}{C_2H_5.CO_2H} \qquad \underset{\text{Oxypropionsäuren.}}{C_2H_4{<}^{OH}_{CO_2H}}$$

Diese Auffassungsweise ist namentlich für die Nomenclatur der Säuren sehr geeignet (s. S. 343).

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Oxyfettsäuren sind folgende:

1) Umwandlung der Monohalogenfettsäuren durch Einwirkung von Silberoxyd, oder durch Kochen mit wässerigen Alkalien oder auch mit Wasser:

$$\underset{\text{Monochloressigsäure}}{CH_2Cl.CO_2H} + KOH = \underset{\text{Oxyessigsäure.}}{CH_2{<}^{OH}_{CO_2H}} + KCl.$$

Die Reactionsverhältnisse sind hierbei ganz ähnliche, wie bei der Umwandlung der Alkylhaloide in Alkohole (S. 106). Die α-Derivate bilden α-Oxysäuren, die β-Derivate werden zuweilen, durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, in ungesättigte Säuren übergeführt (v. S. 222), während die γ-Derivate γ-Oxysäuren bilden, die in Lactone übergehen. Durch Alkalicarbonate entstehen aus den γ-Halogensäuren direct Lactone (s. S. 347).

Umgekehrt können alle Oxysäuren wieder in die Fettsäuren übergeführt werden, indem man sie mit HJ-Säure erhitzt (v. S. 80):

$$CH_2(OH).CO_2H + 2HJ = CH_3.CO_2H + H_2O + J_2,$$

oder zunächst durch Erhitzen mit HBr-Säure in Monobromsäuren verwandelt:

$$CH_2(OH).CO_2H + HBr = CH_2Br.CO_2H + H_2O$$

und dann mit nascirendem Wasserstoff einwirkt.

2) Einige Fettsäuren können direct hydroxylirt werden, indem man sie mit Kaliumpermanganat MnO_4K in alkalischer Lösung oxydirt:

$$\underset{\text{Isobuttersäure}}{(CH_3)_2CH.CO_2H} + O = \underset{\alpha\text{-Oxyisobuttersäure.}}{(CH_3)_2C(OH).CO_2H}$$

Zu dieser Umwandlung sind nur solche Säuren befähigt, welche eine tertiäre CH-Gruppe (ein sog. tertiäres H-Atom) enthalten (Ann. 208, 60, 220, 56). In analoger Weise wie MnO_4K wirkt auch Salpetersäure (Ber. 14, 1782, 15, 2318).

3) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam, Zink und Salzsäure) auf die Ketonsäuren und deren Ester (v. S. 267):

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3.CO.CO_2H} + H_2 = \underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure.}}{CH_3.CH(OH).CO_2H}$$

4) Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren:

$$\underset{\text{Amidoessigsäure}}{CH_2(NH_2).CO_2H} + NO_2H = \underset{\text{Oxyessigsäure.}}{CH_2(OH).CO_2H} + N_2 + H_2O$$

Die Reaction ist der Umwandlung der Amine in Alkohole ganz analog (s. S. 153).

5) Gemässigte Oxydation der Glycole mit verdünnter Salpetersäure oder mittelst Platinschwamm:

$$\underset{\text{Glycol}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ \dot{C}H_2.OH \end{matrix}} + O_2 = \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ \dot{C}O.OH \end{matrix}} + H_2O$$

$$\underset{\alpha\text{-Propylenglycol}}{\begin{matrix} CH_3.CH.OH \\ \dot{C}H_2.OH \end{matrix}} + O_2 = \underset{\alpha\text{-Milchsäure.}}{\begin{matrix} CH_3.CH.OH \\ \dot{C}O.OH \end{matrix}} + H_2O$$

6) Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf Aldehyde und Ketone. Es entstehen hierbei zunächst Oxycyanide (S. 186), in welchen dann durch die Salzsäure die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wird:

$$CH_3.CHO + CNH = CH_3.CH{<}^{OH}_{CN} \quad \text{und}$$

$$CH_3.CH{<}^{OH}_{CN} + 2H_2O = \underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure.}}{CH_3.CH{<}^{OH}_{CO_2H}} + NH_3$$

Zur Darstellung der Oxycyanide erwärmt man die Aldehyde oder Ketone mit der aequivalenten Menge Blausäure (von 20—30%) unter Druck. Oder man fügt zu der aetherischen Lösung des Ketons gepulvertes Cyankalium und allmählich conc. Salzsäure hinzu (s. Ber. 14, 1965, 15, 2318). Die Umwandlung der Cyanide in Säuren geschieht mittelst conc. Salzsäure, wobei in der Kälte zunächst Säureamide entstehen, welche weiter beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure die Säuren bilden. Zuweilen findet die Umwandlung leichter beim Erhitzen mit etwas verdünnter Schwefelsäure statt.

In ähnlicher Weise wie die Aldehyde und Ketone werden auch die Glycolchlorhydrine (S. 321) durch Einwirkung von Cyankalium und Säuren in Oxysäuren verwandelt:

$$CH_2(OH).CH_2Cl + CNK = CH_2(OH).CH_2.CN + KCl \text{ und}$$
$$CH_2(OH).CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH).CH_2.CO_2H + NH_3$$
β-Oxypropionsäure.

7) Eine sehr allgemein anwendbare Methode zur Synthese der Oxysäuren besteht in der Einwirkung von Zn und Alkyljodiden auf Oxalsäurediaethylester (*Frankland und Duppa*). Die Reaction ist der Bildung der tertiären Alkohole aus den Säurechloriden mittelst Zinkaethyl oder der secundären Alkohole aus Ameisensäureestern ganz analog (s. S. 108), — es werden 1 und 2 Alkyle in eine Carboxylgruppe eingeführt (vergl. Ann. 185, 184):

$$\begin{matrix} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} C(CH_3)_2.OH \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$$

Oxalsäureester — Dimethyloxalsäureester.

Auch bei dieser Reaction lassen sich, bei Anwendung von zwei Alkyljodiden, zwei verschiedene Alkyle einführen.

Die Benennungen der so entstehenden Säuren wurden, ihrer Bildung entsprechend, von der Oxalsäure abgeleitet; richtiger ist es sie als Derivate der Oxyessigsäure oder Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ aufzufassen, und z. B. die Dimethyloxalsäure als Dimethyl-oxyessigsäure zu bezeichnen.

8) In ähnlicher Weise wie die Fettsäuren aus den alkylirten Malonsäuren $CRR'(CO_2H)_2$ durch Abspaltung einer Carboxylgruppe entstehen (vgl. S. 209), werden aus den alkylirten Oxymalonsäuren oder Tartronsäuren Oxyfettsäuren gebildet:

$$CR(OH)\!<\!\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} = CRH(OH).CO_2H$$

Alkyl-tartronsäure — Alkyl-oxyessigsäure.

Man gewinnt diese alkylirten Tartronsäuren synthetisch aus den Malonsäureestern, wie $CH_2\!<\!\!\begin{matrix} CO_2.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$, indem man zunächst eine Alkylgruppe einführt (siehe Malonsäure), dann das zweite H-Atom der Gruppe CH_2 durch Chlor ersetzt, und schliesslich diese alkykirten Monochlor-malonsäureester durch Barytwasser verseift (Ber. 14, 619). Die successive Umwandlung entspricht den Formeln:

$$CH_2\!<\!\!\begin{matrix} CO_2.CH_3 \\ CO_2.CH_3 \end{matrix} \quad CHR\!<\!\!\begin{matrix} CO_2.CH_3 \\ CO_2.CH_3 \end{matrix} \quad CRCl\!<\!\!\begin{matrix} CO_2.CH_3 \\ CO_2.CH_3 \end{matrix} \text{ u. } CR(OH)\!<\!\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}.$$

Die möglichen Isomerien der zweiwerthigen Säuren lassen sich am besten von den entsprechenden einbasischen Säuren ableiten, indem man in letzteren ein H-Atom durch OH substituirt.

Von der Essigsäure $CH_3.CO_2H$ leitet sich nur eine Oxysäure, die Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ ab. Von der Propionsäure $CH_3.CH_2.CO_2H$ deriviren 2 Oxypropionsäuren. Der Formel $C_4H_8O_3 = C_3H_6\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$ entsprechen 5 Isomere: drei die sich von der normalen Buttersäure $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$, und zwei die sich von der Isobuttersäure $(CH_3)_2CH.CO_2H$ ableiten etc.

Man bezeichnet diese Isomeren, ähnlich wie die substituirten Fettsäuren (s. S. 222), als α-, β-, γ- etc. Oxysäuren:

$CH_3.CH(OH).CO_2H$ — α-Oxypropionsäure

$CH_2(OH).CH_2.CO_2H$ — β-Oxypropionsäure

$CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ — γ-Oxybuttersäure

$\begin{smallmatrix}CH_3 \\ CH_3\end{smallmatrix}\!\!>C(OH).CO_2H$ — α-Oxyisobuttersäure

$\begin{smallmatrix}CH_3 \\ CH_2(OH)\end{smallmatrix}\!\!>CH.CO_2H$ — β-Oxyisobuttersäure.

Die α- und β-Oxysäuren existiren in freiem Zustande, während die γ-Säuren nur in ihren Salzen und Estern bestehen und beim Ausscheiden aus letzteren sogleich, durch Abspaltung von Wasser, in ihre Anhydride, die Lactone, übergehen. Ferner unterscheiden sich die α-, β- und γ-Oxysäuren durch verschiedene andere Eigenthümlichkeiten (s. S. 345).

Die Oxyfettsäuren sind, da sie noch ein Hydroxyl enthalten, in Wasser leichter, in Aether aber schwerer löslich als die entsprechenden Fettsäuren (v. S. 320). Ferner sind sie weit weniger flüchtig und können meist nicht unzersetzt destillirt werden.

Ihren chemischen Eigenschaften nach verhalten sie sich, ihrer Structur entsprechend, zugleich als Säuren und Alkohole. Der Säurewasserstoff (der Carboxylgruppe) kann leicht durch Metalle und Alkyle ersetzt werden, wobei normale Salze und Ester entstehen:

$$\begin{matrix}CH_2.OH \\ | \\ CO.OK\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_2.OH \\ | \\ CO.O.C_2H_5.\end{matrix}$$

Die andere Hydroxylgruppe verhält sich ganz wie die der Alkohole. Ihr Wasserstoff kann durch Alkalimetalle und durch Alkyle ersetzt werden. Bei der Einwirkung von Chloriden der einbasischen Säureradicale (wie $C_2H_3O.Cl$) wird er durch Säureradicale, bei der Einwirkung eines Gemenges von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure durch die Nitrogruppe NO_2 ersetzt:

$$C_2H_4\left\langle\begin{matrix}O.C_2H_3O\\CO_2H\end{matrix}\right. \qquad C_2H_4\left\langle\begin{matrix}O.NO_2\\CO_2H\end{matrix}\right. ;$$

Acetylmilchsäure — Salpetersäure-Milchsäure

beide Reactionen sind für Alkoholhydroxylgruppen charakteristisch (vergl. S. 324).

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf die zweiwerthigen Säuren werden beide Hydroxyle durch Chlor ersetzt:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + 2PCl_5 = CH_2\left\langle\begin{matrix}Cl\\CO.Cl\end{matrix}\right. + 2POCl_3 + 2HCl$$

Glycolsäure — Glycolylchlorid od. Chloracetylchlorid.

Das mit CO verbundene Chlor reagirt leicht mit Wasser und Alkoholen unter Bildung von freien Säuren resp. deren Estern; im gegebenen Falle entstehen Monochloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$ und deren Ester.

Ganz ähnliche Beziehungen zeigen auch die verschiedenen Ester der zweiwerthigen Säuren:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}OH\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right. \qquad CH_2\left\langle\begin{matrix}O.C_2H_5\\CO_2.H\end{matrix}\right. \qquad CH_2\left\langle\begin{matrix}O.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$$

Glycolsäure-aethylester — Aethylglycolsäure — Aethylglycolsäure-aethylester.

Durch Einwirkung von Alkalien wird aus den Aethylglycolsäureestern nur das mit CO_2 verbundene Alkyl abgespalten, unter Bildung von Aethylglycolsäure $CH_2\left\langle\begin{matrix}O.C_2H_5\\CO_2H\end{matrix}\right.$.

Ueber die Esterificirung der Oxysäuren s. Ber. 15, 162.

Während bei den vorstehenden Umwandlungen alle Oxysäuren sich ganz analog verhalten, weisen sie bei den folgenden Reactionen Verschiedenheiten auf, die durch die Stellung der Hydroxylgruppe bedingt sind.

Sehr charakteristisch ist ihr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation, namentlich mittelst Chromsäuremischung (v. S. 200). Die primären Oxysäuren, welche die primäre

Alkoholgruppe $_CH_2.OH$ enthalten, können durch Umwandlung derselben in die Aldehyd- und Carboxylgruppe Aldehydsäuren (v. S. 318) und Dicarbonsäuren bilden. So entstehen aus der Glycolsäure: Glyoxylsäure und Oxalsäure:

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{array}{l}CH_2.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}} \text{ giebt } \underset{\text{Glyoxylsäure}}{\begin{array}{l}CHO\\ |\\ CO.OH\end{array}} \qquad \underset{\text{Oxalsäure.}}{\begin{array}{l}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}}$$

Die **secundären** Oxysäuren, mit der secundären Alkoholgruppe $>CH.OH$, können Ketonsäuren bilden, welche indessen leicht weiter gespalten werden (v. S. 273). Aehnlich werden auch die α-Oxysäuren, in denen die Gruppen CO_2H und OH mit *einem* C-Atom verbunden sind, beim Kochen mit Chromsäuremischung durch Abspaltung der Carboxylgruppe zersetzt; ist in ihnen nun dieses C-Atom mit zwei Alkylen verbunden, so entstehen neben CO_2 Ketone:

$$\underset{\alpha\text{-Oxyisobuttersäure.}}{\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\!\!>C(OH).CO_2H} + O = \underset{\text{Aceton}}{\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\!\!>CO} + CO_2 + H_2O;$$

während bei seiner Bindung an nur eine Alkylgruppe zunächst Aldehyde gebildet werden:

$$\underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure}}{CH_3.CH(OH).CO_2H} + O = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + CO_2 + H_2O,$$

welche weiter zu Fettsäuren oxydirt werden können.

Eine ähnliche **Spaltung** erleiden die α-Oxysäuren auch beim **Erhitzen** mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (oder bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure), indem die Carboxylgruppe als Ameisensäure abgetrennt wird (bei Anwendung von conc. Schwefelsäure zerfällt letztere in CO und H_2O):

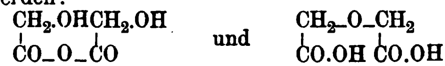
$$(CH_3)_2C(OH).CO_2H + H_2O = (CH_3)_2CO + HCO_2H$$
$$CH_3.CH(OH).CO_2H + H_2O = CH_3.CHO + HCO_2H.$$

Zugleich erleiden die α-Oxysäuren, obgleich in weit geringerem Masse, eine andere Umwandlung, indem sie Wasser ausscheiden und in ungesättigte Säuren übergehen. Sehr leicht findet diese Umwandlung bei Einwirkung von PCl_3 auf die Ester der α-Oxysäuren statt (vgl. S. 236).

Bei den β-Oxysäuren findet dagegen, beim Erhitzen für sich oder mit Säuren, fast ausschliesslich Wasserabspaltung und Bildung ungesättigter Säuren statt (v. S. 340):

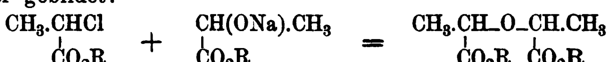
$$\underset{\beta\text{-Oxypropionsäure}}{CH_2(OH).CH_2.CO_2H} = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2{:}CH.CO_2H} + H_2O$$

Anhydride der Oxyfettsäuren. Die Anhydridbildung kann bei den Oxyfettsäuren in dreierlei Weise erfolgen. Treten zwei Molecüle der Säuren in der Weise zusammen, dass das Wasser den Carboxylgruppen entnommen wird, so entstehen die wahren Säureanhydride, welche ganz den Anhydriden der Fettsäuren (s. S. 250) entsprechen; während wenn das Wasser den Alkohol-hydroxylen entstammt, die Alkohol-anhydride oder Anhydridsäuren gebildet werden:



Säureanhydrid Glycolsäure-anhydrid — Alkoholanhydrid Diglycolsäure.

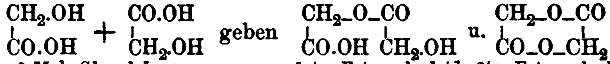
Die Säureanhydride der Oxyfettsäuren sind bis jetzt noch nicht erhalten worden. Die Alkoholanhydride, wie Diglycolsäure, welche ganz den Aethern (S. 127) entsprechen, scheinen zuweilen beim Erhitzen der Oxysäuren zu entstehen. Man gewinnt sie gewöhnlich nach ähnlichen Methoden wie die Aether (Anhydride) der Alkohole. So entsteht die Diglycolsäure (neben Glycolsäure) aus Monochloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$ bei der Einwirkung von Basen (Kalkhydrat oder Bleioxyd); ferner wird die Dimilchsäure (ihre Ester) aus α-Chlorpropionsäureester und Natriummilchsäureester gebildet:



α-Chlorpropions.ester — Natrium-milchs.-ester — Dimilchsäureester.

Diese Aethersäuren (Anhydridsäuren) werden, ähnlich den Aethern der Alkohole, erst beim Erhitzen mit Salzsäure über 100^0 in die Oxysäuren gespalten.

Bei der dritten Art der Anhydride, den Esteranhydriden, findet die Anhydridbildung zwischen der Carboxyl- und der Alkohol-hydroxylgruppe statt, in ähnlicher Weise wie die Ester aus Säuren und Alkoholen gebildet werden (vgl. S. 253). Treten hierbei zwei Molecüle der Oxysäuren zusammen, so kann einmalige und doppelte Esterbildung stattfinden. So entstehen aus der Glycolsäure ein erstes und ein zweites Esteranhydrid:



2 Mol. Glycolsäure — 1stes Esteranhydrid Glycolsäureanhydrid — 2tes Esteranhydrid Glycolid.

Aehnlich entstehen aus der Milchsäure (α-Oxypropionsäure) $C_3H_6O_3$: Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5$ und sog. Lactid $C_6H_8O_4$ (s. S. 357). Diese einfache und doppelte Esteranhydridbildung durch Zusammentritt von zwei Molecülen, zu welcher nur die α-Oxysäuren befähigt sind, findet leicht beim Erhitzen derselben statt (allmäh-

lich schon beim Stehen im Exsiccator). Umgekehrt werden die Esteranhydride beim Erhitzen mit Wasser, durch Aufnahme von Wasser, wieder in die Oxysäuren gespalten.

Erfolgt die Anhydridbildung innerhalb ein und desselben Molecüles der Oxysäuren, so entstehen innere Esteranhydride, welche als L a c t o n e bezeichnet werden (F i t t i g, Ann. **208**, 111, **216**, 27):

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2.CH_2\searrow \\ | \qquad\qquad\quad O \\ CH_2.CO\ \nearrow \end{array}$$

γ-Oxybuttersäure γ-Butyrolacton.

Zu dieser Lactonbildung sind namentlich die γ- und δ-Oxysäuren (von Mono- und Dicarbonsäuren) befähigt und unterscheidet man demnach γ- und δ-L a c t o n e (Ann. **216**, 127); in den ersteren ist eine Kette von 4, in letzteren von 5 C-Atomen durch Sauerstoff geschlossen, ähnlich wie in den Anhydriden der zweibasischen Säuren. Die Lactone sind meist flüssige Körper, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, reagiren neutral, besitzen einen schwachen aromatischen Geruch und sind unzersetzt destillirbar. Aus der wässerigen Lösung werden sie durch Alkalicarbonate als Oele abgeschieden. Die γ-Lactone zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus; durch Wasser werden sie nur bei längerem Kochen theilweise in die Oxysäuren übergeführt, während die δ-Lactone schon bei gew. Temperatur allmählich Wasser aufnehmen und daher bald sauer reagiren (v. Ber. **16**, 373). Durch Alkalicarbonate werden die Lactone erst beim Kochen in Salze der Oxysäuren übergeführt; leichter geschieht das durch Aetzalkalien. Scheidet man aus ihren Salzen die Oxysäuren mittelst Mineralsäuren ab, so zerfallen sie meist sogleich, namentlich beim Erwärmen, in Wasser und Lactone. Mit den Halogenwasserstoffen vereinigen sich die Lactone zu Halogenfettsäuren, mit Ammoniak zu Amidofettsäuren, welche leicht wieder die Lactone regeneriren (Ber. **17**, 201). Man gewinnt die Lactone aus den entsprechenden Monohalogenfettsäuren durch Kochen mit Alkalien und Uebersättigen mit Mineralsäuren; durch Alkalicarbonate werden direct die Lactone abgeschieden. Auch aus ungesättigten Säuren können sie durch Erwärmen mit HBr-Säure oder mit Schwefelsäure (mit 1 Vol. Wasser verdünnt) erhalten werden (Ber. **16**, 373) (v. Isocaprolacton).

Ausser den γ- und δ-Oxysäuren vermögen auch einige β-Oxysäuren (der Benzolklasse) entsprechende Lactone zu bilden (Ber. 16, 3001, 17, 415). Diese β-Lactone sind weit weniger beständig, gehen leicht in die Oxysäuren über und spalten leicht Kohlendioxyd ab. Auch die Existenz eines α-Lactons scheint erwiesen zu sein (Ber. 15, 579).

Die zweiwerthigen Gruppen, welche in den Oxysäuren mit den zwei Hydroxylen verbunden sind, bezeichnet man häufig als Radicale derselben:

$$\begin{matrix} CH_2- \\ | \\ CO- \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CH_3.CH- \\ | \\ CO- \end{matrix}$$

Glycolyl $\qquad$ α-Lactyl.

Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$.

Kohlensäure	CH_2O_3	$= CO\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$
Glycolsäure od. Oxyessigsäure	$C_2H_4O_3$	$= CH_2\begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$
Milchsäuren od. Oxypropionsäuren	$C_3H_6O_3$	$= C_2H_4\begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$
Oxybuttersäuren	$C_4H_8O_3$	$= C_3H_6\begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$
Oxyvaleriansäuren	$C_5H_{10}O_3$	$= C_4H_8\begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$

u. s. w.

1) Das niedrigste Glied dieser Reihe, die **Kohlensäure** CH_2O_3 oder Oxyameisensäure, welche in freiem Zustande nicht existenzfähig ist, besitzt einen von den andern Gliedern abweichenden Charakter. Wegen ihrer symmetrischen Structur $CO\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$, in welcher keine Verschiedenheit zwischen den zwei Hydroxylen hervortritt, ist die Kohlensäure eine wenn auch nur schwache zweibasische Säure. Wir werden daher die Kohlensäure und ihre zahlreichen Derivate später nach den andern zweiwerthigen Säuren abhandeln.

2) **Glycolsäure** $C_2H_4O_3 = CH_2(OH).CO_2H$.

Die Glycolsäure oder Oxyessigsäure entsteht nach den angeführten allgemeinen Bildungsweisen: aus Aethylenglycol, aus Monochlor- oder Bromessigsäure, aus Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2H$ mittelst salpetriger Säure. Ferner bildet

sie sich bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) auf Oxalsäure:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + 2H_2 = \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + H_2O;$$

durch Oxydation von Aethylalkohol mittelst Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (neben Glyoxal und Glyoxylsäure, S. 351), von Glycosen und Derivaten derselben, wie auch von Glycerin mittelst Silberoxyd (Ber. **16**, 2414).

Man gewinnt die Glycolsäure am Besten aus Chloressigsäure durch Kochen mit Alkalien oder Calciumcarbonat; das zunächst gebildete Calciumsalz wird mit der aeq. Menge Oxalsäure zerlegt und das Filtrat eingedampft (Ber. **16**, 2954).

Die Glycolsäure wird als dicker Syrup erhalten, der über Schwefelsäure allmählich krystallisirt; die Krystalle schmelzen bei 80° und zerfliessen an der Luft. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; beim Destilliren zersetzt sie sich unter Bildung von Trioxymethylen (v. S. 189).

Ihre Alkalisalze sind leicht zerfliesslich. Das Calciumsalz $(C_2H_3O_3)_2Ca$, mit 3 und 4 Mol. H_2O, ist in kaltem Wasser schwer löslich (1 Th. in 80 Th. Wasser von 10°) und krystallisirt in Nadeln. Das Silbersalz $(C_2H_3O_3Ag)_2 + H_2O$ ist ebenfalls schwer löslich. Der Aethylester $CH_2(OH).CO_2.C_2H_5$ ist eine Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,03, die bei 150° siedet.

Der Wasserstoff des Alkohol-hydroxyls der Glycolsäure kann durch Alkohol- und Säure-radicale ersetzt werden. Die *Säurederivate* entstehen: 1) beim Erhitzen von Glycolsäure mit einbasischen Säuren:

$$CH_2\!\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + C_2H_3O.OH = \underset{\text{Acetylglycolsäure}}{CH_2\!\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}} + H_2O;$$

oder durch Einwirkung von Säurechloriden auf Glycolsäureester

$$CH_2\!\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_3OCl = CH_2\!\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O\\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix} + HCl;$$

2) durch Einwirkung der Alkalisalze von Säuren auf Monochloressigsäureester:

$$CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + \underset{\text{Benzoës. Salz}}{C_7H_5O.OK} = \underset{\text{Benzoylglycolsäureester.}}{CH_2\!\begin{matrix}\diagup O.C_7H_5O\\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix}} + KCl$$

Die *Alkoholderivate* entstehen durch Einwirkung der Natriumalkoholate auf Monochloressigsäure:

$$CH_2Cl.CO_2Na + C_2H_5.ONa = CH_2\begin{matrix}\nearrow O.C_2H_5\\ \searrow CO_2Na\end{matrix} + NaCl$$

Aethylglycolsäure.

Die **Methylglycolsäure** $CH_2\begin{matrix}\nearrow O.CH_3\\ \searrow CO_2H\end{matrix}$ siedet bei 198°; die **Aethylglycolsäure** $CH_2(O.C_2H_5).CO_2H$ bei 206°. Beide sind sehr beständig und werden durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt.

Die *Aether-ester* der Glycolsäure, wie $CH_2\begin{matrix}\nearrow O.CH_3\\ \searrow CO_2.CH_3\end{matrix}$, entstehen aus den Chloressigsäureestern durch Einwirkung von Natriumalkoholaten. Ueber ihre Siedepunkte s. Ber. 17, 486.

Thioglycolsäure $CH_2\begin{matrix}\nearrow SH\\ \searrow CO_2H\end{matrix}$, welche zugleich eine Säure und ein Mercaptan darstellt, entsteht aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat KSH; ferner aus Thiohydantoin (s. dieses), wie auch aus dessen Phenylderivaten beim Erhitzen mit Alkalien (Ann. 207, 124). Sie bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, das beim Erhitzen zersetzt wird. Fügt man zu der Lösung der Säure etwas Eisenchlorid und neutralisirt dann mit Ammoniak, so tritt eine purpurrothe Färbung ein. Die Thioglycolsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure und bildet primäre und secundäre Salze, wie $CH_2(SAg)CO_2Ag$, da die Sulfhydrylgruppe SH ihr den Charakter der Mercaptane verleiht.

Die aus Nitrosothiohydantoin entstehende N i t r o s o t h i o g l y c o l s ä u r e $CH\begin{pmatrix}SH\\ NO\end{pmatrix}.CO_2H$ ist krystallinisch und wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Anhydride der Glycolsäure.

Glycolsäureanhydrid $C_4H_6O_5 = CH_2(OH).CO.O.CH_2.CO_2H$, das erste Esteranhydrid der Glycolsäure (s. S. 346), entsteht beim Erhitzen der Glycolsäure auf 100°. Ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher fester Körper, der bei 128—130° schmilzt. Beim Kochen mit Wasser wird er zu Glycolsäure gelöst.

Glycolid $C_4H_4O_4 = \begin{matrix}CH_2\text{—}O\text{—}CO\\ \vert \qquad\quad \vert\\ CO\text{—}O\text{—}CH_2\end{matrix}$, das zweite Esteranhydrid der Glycolsäure (S. 346), entsteht beim stärkern Erhitzen von Glycolsäure (auf 250°) oder Tartronsäure, und wird aus glycolsaurem Kalium oder Silber durch Erhitzen gewonnen (Ber. 14, 577). Ein in Wasser fast unlösliches Pulver, das bei 220° schmilzt. Beim Kochen mit Wasser löst es sich zu Glycolsäure. Mit Ammoniak

erwärmt bildet es Glycolamid $CH_2\langle^{OH}_{CO.NH_2}$, das bei 120° schmilzt. Während man früher das Glycolid als inneres Esteranhydrid (s. S. 347) $CH_2\langle^{O}_{CO}\rangle$ auffasste, ist die jetzige verdoppelte Formel aus der Analogie mit dem Lactid (S. 357) erschlossen.

Diglycolsäure $C_4H_6O_5$, das Alkoholanhydrid der Glycolsäure (s. S. 346), entsteht aus Monochloressigsäure beim Kochen mit Aetzkalk, Aetzbaryt, oder mit MgO und PbO (neben Glycolsäure); ferner durch Oxydation von Diaethylenglycol $O\langle^{CH_2.CH_2.OH}_{CH_2.CH_2.OH}$ (S. 326) mittelst Salpetersäure und Platinmohr. Durch Schwefelsäure aus dem schwer löslichen Ca-Salz abgeschieden, krystallisirt die Diglycolsäure in grossen rhombischen Prismen und schmilzt bei 148°. Beim Kochen mit Alkalien wird sie, ähnlich den Aethern, nicht verändert, sondern erst beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 120° in Glycolsäure zerlegt. Sie ist zweibasisch und bildet primäre und secundäre Salze.

In naher Beziehung zur Glycolsäure und zum Glycol stehen **Glyoxal** und **Glyoxylsäure**:

$CH_2.OH$	CHO	$CH_2.OH$	CHO	CO.OH
|	|	|	|	|
$CH_2.OH$	CHO	CO.OH	CO.OH	CO.OH
Glycol	**Glyoxal**	**Glycolsäure**	**Glyoxylsäure**	**Oxalsäure.**

Das Glyoxal ist der Dialdehyd des Aethylenglycols, während der sog. Glycolylaldehyd (S. 325) den ersten oder Halbaldehyd darstellt. Die Glyoxylsäure ist der Aldehyd der Glycolsäure und kann auch als Halbaldehyd der Oxalsäure bezeichnet werden. Glyoxal, Glycolsäure und Glyoxylsäure entstehen durch gemässigte Oxydation von Aethylenglycol, Aethylalkohol oder Aethylaldehyd mittelst Salpetersäure und gehen durch weitere Oxydation in Oxalsäure über.

Zur Darstellung von Glyoxal schichtet man in engen Glascylindern Alkohol oder besser wässerigen Aldehyd mit rauchender Salpetersäure, indem man letztere durch eine lange Trichterröhre auf den Boden der Cylinder fliessen lässt, und lässt bei gewöhnlicher Temperatur 5—6 Tage stehen (Ber. **14**, 2685). Der dann nach dem Eindampfen der Mischung zur Syrupconsistenz erhaltene Rückstand enthält hauptsächlich Glyoxal, neben wenig Glycolsäure und Glyoxylsäure, welche mittelst der Calciumsalze abgeschieden werden können. Zur Gewinnung des Glyoxals versetzt man den Rückstand direct mit einer conc. Lösung von primärem Natriumsulfit, wobei die Doppelverbindung mit Glyoxal (s. unten) krystallinisch ausgeschieden wird (v. Ber. 17, 169).

Das **Glyoxal** $C_2H_2O_2$ = CHO.CHO, ein Dialdehyd, bildet eine weisse amorphe Masse, die an der Luft zerfliesst und auch in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Durch Oxydation geht es leicht in Glyoxylsäure und Oxalsäure über. Durch Alkalien wird es schon in der Kälte in Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ übergeführt. Als Dialdehyd vereinigt es sich direct mit 2 Molecülen primärem Natriumsulfit zu der krystallinischen Verbindung $C_2H_2O_2(SO_3HNa)_2$; ferner reducirt es ammoniakalische Silberlösung. Die verdünnte Lösung wird durch Cyankalium beim Erwärmen dunkelroth gefärbt.

Mit Cyanammonium und Salzsäure bildet Glyoxal Diamidobernsteinsäure (v. S. 186). Ferner giebt es als Dialdehyd mit 2 Mol. Hydroxylamin eine Dioximidverbindung — das sog. **Glyoxim** CH(N.OH).CH(N.OH) (v. S. 203). Dasselbe ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 178° und sublimirt leicht. Es reagirt schwach sauer und vermag mit Basen Salze zu bilden.

Mit conc. Ammoniak bildet Glyoxal zwei Basen: **Glycosin** $C_6H_6N_4$ und in grösserer Menge **Glyoxalin** $C_3H_4N_2$. Das Glyoxalin ist die Stammsubstanz einer Reihe von Verbindungen, welche *Glyoxaline* oder *Oxaline* genannt werden. Ihre Constitution entspricht wahrscheinlich den Formeln:



Glyoxalin — Methylglyoxalin (Oxalmethylin) — Glyoxalaethylin — Aethylglyoxalaethylin (Oxalaethylin)

nach welchen sie in naher Beziehung zu den Amidinen (S. 314) und den Anhydrobasen und Lophinen der Benzolklasse stehen. Gleich allen diesen Amidinen geben sie mit Säurechloriden keine Acetylverbindungen (Ber. 16, 285, 545, 748). Durch Oxydation mit Wasserstoffhyperoxyd geben alle Glyoxaline Oxamide (Ber. 17, 1289).

Glyoxalin $C_3H_4N_2$, aus Glyoxal mit Ammoniak entstehend (Ber. 10, 1365, 15, 645), ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 89° und siedet bei 255°. Es reagirt stark alkalisch, bildet mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze und stellt eine Imidbase dar. Durch Einwirkung von Alkyljodiden und Aetzkali wird in ihm der Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt, unter Bildung von *Alkylglyoxalinen* (Ann. 214, 319). Dieselben bilden unzersetzt siedende Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch und vereinigen sich mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden.

Methylglyoxalin $C_3H_3N_2.CH_3$ siedet bei 199° und ist identisch mit dem aus Dimethyloxamid (s. diese) erhaltenen sog. Oxalmethylin. **Propylglyoxalin** $C_3H_3N_2.C_3H_7$ siedet gegen 221°.

Isomer mit diesen Alkylglyoxalinen sind die Glyoxalaethyline (Homologe des Glyoxalins, s. oben). Dieselben entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Glyoxal mit einem Aldehyde (Ber. 15, 2706, 16, 487):

$$\begin{array}{l}CHO\\ |\\ CHO\end{array} + 2NH_3 + CHO.CH_3 = \begin{array}{l}CH.N\\ \|\\ CH.NH\end{array}\!\!\!>C.CH_3 + 3H_2O,$$

Glyoxalaethylin

oder von Glyoxal auf ein Aldehydammoniak (Ber. 16, 487). Die Glyoxalaethyline sind feste krystallinische Körper, in ihrem Verhalten, gleich dem Glyoxalin, den Alkaloiden, sehr ähnlich. Sie sind einsäurige Imidbasen, in denen der Imidwasserstoff, gleich wie in Glyoxalin, durch Alkyle ersetzt werden kann.

Glyoxalaethylin $C_3H_2(CH_3)N_2H$ krystallisirt in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 137° und siedet bei 267°. Es ist identisch mit dem sog. **Paraoxalmethylin**, welches durch Destillation mit Kalk von Methylglyoxalin $C_3H_3N_2.CH_3$ (durch moleculare Umlagerung) und von Aethylglyoxalaethylin $C_3H_2(CH_3)N_2.C_2H_5$ (durch Abspaltung von Aethylen) erhalten worden ist (Ber. 14, 424).

Das durch Methylirung (s. oben) von Glyoxalaethylin entstehende **Methylglyoxalaethylin** $C_3H_2(CH_3)N_2.CH_3$ ist eine bei 205° siedende Flüssigkeit. **Aethylglyoxalaethylin** $C_3H_2(CH_3)N_2.C_2H_5$ siedet bei 212° und ist identisch mit dem aus Diaethyloxamid $C_2O_2(NH.C_2H_5)_2$ (s. dieses) erhaltenen sog. Oxalaethylin.

Glyoxalpropylin $C_3H_2(C_2H_5)N_2H = C_2H_2\begin{array}{l}<N>\\ <NH>\end{array}C.CH_2.CH_3$ schmilzt bei 89° und siedet bei 268° und ist identisch mit dem aus Dipropyloxamid entstehenden sog. Oxalpropylin (Ber. 16, 490).

Glyoxylsäure $C_2H_2O_3 = \begin{array}{l}CHO\\ |\\ CO_2H\end{array}$ oder $C_2H_4O_4 = \begin{array}{l}CH(OH)_2\\ |\\ CO.OH\end{array}$, Glyoxalsäure. Wie die Aldehyde häufig sich mit 1 Mol. Wasser zu Hydraten verbinden, welche als Dihydroxylverbindungen aufzufassen sind (v. Chloralhydrat, S. 193); so zeigt auch die Glyoxylsäure ein ähnliches Verhalten. Die freie krystallinische Säure besitzt die Formel $C_2H_2O_3.H_2O = C_2H_4O_4$, von welcher sich auch alle ihre Salze ableiten. Sie ist daher als eine Dihydroxylverbindung aufzufassen und kann als Dioxyessigsäure bezeichnet werden. Durch Abspaltung von Wasser wird aber in der Glyoxylsäure leicht die Aldehyd-

gruppe CHO gebildet und verhält sie sich daher wie eine wahre Aldehydsäure.

Die Glyoxylsäure entsteht durch Oxydation von Glycol, Alkohol, Aldehyd (S. 351), und wird am leichtesten aus Dichlor- oder Dibromessigsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 120° gewonnen:

$$CHCl_2.CO_2H + 2H_2O = CH(OH)_2.CO_2H + 2HCl.$$

Sie bildet eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure in rhombischen Prismen, von der Formel $C_2H_4O_4$, krystallisirt. Mit Wasserdampf ist sie unzersetzt destillirbar. Als einbasische Säure bildet sie mit 1 Aeq. der Basen Salze, welche bei 100° getrocknet der Formel $C_2H_3MeO_4$ entsprechen; nur dem Ammoniumsalz scheint die Formel $C_2H(NH_4)O_3$ zuzukommen. Das Calciumsalz $(C_2H_3O_4)_2Ca$ krystallisirt mit 1 und 2 Mol. Wasser (Ber. 14, 585) und ist in Wasser schwer löslich (in 140 Th. bei 18°); durch Kalkwasser wird aus der Lösung ein unlösliches basisches Salz gefällt. Das Silbersalz $C_2H_3AgO_4$ wird als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten.

Andererseits zeigt die Glyoxylsäure alle Eigenschaften eines Aldehydes. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und verbindet sich mit den primären Sulfiten zu krystallinischen Verbindungen. Durch Oxydation (Silberoxyd) bildet sie Oxalsäure, durch Reduction (Zink und Wasser) entsteht Glycolsäure: $CHO.CO_2H + H_2 = CH_2(OH).CO_2H$. Beim Kochen der Säure oder ihrer Salze mit Kalkwasser oder Alkalien entstehen, analog der Umwandlung der Aldehyde in Alkohol und Säure (v. S. 186), Glycolsäure und Oxalsäure (Ber. 13, 1392):

$$2\begin{array}{l}CHO\\|\\CO.OH\end{array} + H_2O = \begin{array}{l}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{array} + \begin{array}{l}CO.OH\\|\\CO.OH\end{array}.$$

Die gleiche Umsetzung erfolgt beim Zusammenwirken der Glycolsäure mit CNH-Säure und Salzsäure.

---

3) Milchsäuren oder Oxypropionsäuren $C_3H_6O_3$.

Es sind deren zwei Isomere möglich:

$CH_3.CH(OH).CO_2H$	und	$CH_2(OH).CH_2.CO_2H$
α-Oxypropionsäure Aethylidenmilchsäure		β-Oxypropionsäure Aethylenmilchsäure.

1) Die gew. **Gährungsmilchsäure** oder **Aethylidenmilchsäure** $CH_3.CH(OH).CO_2H$ entsteht durch eine besondere Gährung von Zucker (Milchzucker, Rohrzucker), Gummi und Stärke, bei Gegenwart von Eiweissstoffen (namentlich Caseïn). Sie ist daher in vielen sauer gewordenen Substanzen enthalten, so in der sauren Milch, im Sauerkraut, in sauren Gurken — ferner im Magensaft. Die Milchsäuregährung findet durch die Einwirkung eines besonderen organisirten Fermentes statt, bei Temperaturen von 35—45°; durch viel freie Säure wird sie aufgehoben, geht aber weiter, wenn die Säure durch Alkalien neutralisirt wird.

Künstlich erhält man die Gährungsmilchsäure nach den S. 340 erwähnten allgemeinen Methoden: aus α-Chlor- oder Brompropionsäure beim Kochen mit Alkalien; aus α-Propylenglycol durch Oxydation mit Salpetersäure; aus Alanin $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$ mittelst salpetriger Säure; durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Brenztraubensäure. Ferner beim Erhitzen von Traubenzucker und Rohrzucker mit Wasser und 2—3 Th. Baryumhydrat auf 160°, und von α-Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$ mit Wasser auf 200°.

Man gewinnt die Milchsäure gewöhnlich durch Gährung von Rohrzucker. 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 Grm. Weinsäure werden in 17 Liter Wasser gelöst und die Lösung einige Tage stehen gelassen. Hierauf fügt man 100 Gr. faulenden Käse, welche in 4 Litern saurer Milch zerrieben sind, und 1200 Gr. Zinkweiss hinzu und lässt 8—10 Tage bei 40—45° gähren (bei längerer Gährung geht die Milchsäure in Buttersäure über). Hierauf wird die ganze Masse zum Sieden erhitzt, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das abgeschiedene milchsaure Zink wird mit H_2S zersetzt, die vom Schwefelzink abfiltrirte Milchsäurelösung auf dem Wasserbade eingedampft. Um die so erhaltene Milchsäure von dem in ihr gelösten Mannit (der zugleich entsteht) zu trennen, schüttelt man den Rückstand mit Aether aus, wobei der Mannit ungelöst bleibt.

Die Gährungsmilchsäure bildet einen dicken Syrup, vom sp. Gew. 1,215, der nicht krystallisirt werden konnte. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether und absorbirt an der Luft Wasser. Ueber Schwefelsäure (im Exsiccator) spaltet sie sich theilweise in Wasser und ihr Anhydrid. Beim Destilliren zerfällt sie in Lactid, Aldehyd, CO und Wasser.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130°

zerfällt sie in Aldehyd und Ameisensäure (s. S. 345); bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung entstehen Essigsäure und CO_2. Durch Bromwasserstoffsäure wird sie beim Erhitzen in α-Brompropionsäure übergeführt:

$$CH_3.CH(OH).CO_2H + HBr = CH_3.CHBr.CO_2H + H_2O.$$

Durch HJ-Säure wird sie direct zu Propionsäure reducirt.

Das Natriumsalz $C_3H_5O_3Na$ bildet eine amorphe Masse; erhitzt man es mit metallischem Natrium, so wird auch der Alkoholwasserstoff ersetzt und es entsteht die Dinatriumverbindung

$$C_3H_4O_3Na_2 = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown CO_2Na\end{matrix}.$$

Das Calciumsalz $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$ krystallisirt in harten Warzen, die aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. Es löst sich in 10 Th. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol.

Das Zinksalz $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ krystallisirt in glänzenden feinen Nadeln und löst sich in 58 Th. kalten und in 6 Th. heissen Wassers. Das Eisenoxydulsalz $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$ ist in Wasser sehr schwer löslich und bildet Krusten, die aus feinen Nadeln bestehen. Man gewinnt es auch aus Molken durch Kochen mit Eisenfeile.

Die Salze der Milchsäure werden auch Lactate genannt.

Milchsäure-aethylester $CH_3.CH(OH).CO_2.C_2H_5$ bildet sich beim Erhitzen von Milchsäure mit wasserfreiem Alkohol auf 170°. Eine neutrale Flüssigkeit, die bei 156° siedet; löst sich in Wasser und zersetzt sich rasch in Milchsäure und Alkohol. Kalium und Natrium ersetzen, bei der Einwirkung auf den Ester, den Alkoholwasserstoff; lässt man auf die so erhaltenen Metallverbindungen Aethyljodid einwirken, so entsteht

Aethylmilchsäure-aethylester $CH_3.CH\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix}$, welcher ebenfalls durch Erhitzen von α-Chlorpropionsäureester (oder von Lactylchlorid) mit Natriumalkoholat gebildet wird:

$$CH_3.CHCl.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix} + NaCl.$$

Eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 156° siedet. Kocht man den Ester mit Natronlauge, so entsteht Aethylmilchsäure.

Aethylmilchsäure $CH_3.CH\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ bildet einen stark sauren Syrup und giebt krystallinische Salze, aus welchen man durch Einwirkung von Aethyljodid wieder den Diaethylester gewinnt. Durch HJ-Säure wird sie in Milchsäure und Aethyljodid gespalten:

$$CH_3.CH\begin{cases}O.C_2H_5\\CO_2H\end{cases} + HJ = CH_3.CH\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases} + C_2H_5J.$$

Fügt man Milchsäure zu einem Gemenge von Salpetersäure mit Schwefelsäure (vgl. S. 324), so löst sie sich zu Salpetersäuremilchsäure $CH_3.CH\begin{cases}O.NO_2\\CO_2H\end{cases}$, einer in Wasser wenig löslichen gelblichen Flüssigkeit, die sich leicht zersetzt; sp. Gew. 1,35.

Lactylchlorid $CH_3.CH\begin{cases}Cl\\CO.Cl\end{cases}$, α-Chlorpropionylchlorid, wird durch Destillation eines Gemenges von trockenem milchsaurem Kalk (1 Th.) mit PCl_5 (2 Th.) gewonnen; von dem zugleich gebildeten PCl_3O lässt es sich nur unvollständig durch fractionirte Destillation trennen. Mit Wasser bildet es α-Chlorpropionsäure; mit Alkohol α-Chlorpropionsäureester. Beim Erhitzen mit Alkalien entsteht wieder Milchsäure.

Anhydride der Milchsäure.

Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5$, das erste Esteranhydrid der Milchsäure (s. S. 346), entsteht beim Erhitzen von Milchsäure auf 130° oder beim Stehen derselben über Schwefelsäure; ferner durch Einwirkung von Kaliumlactat auf α-Brompropionsäure:

$$\begin{matrix}CH_3.CH.OH\\ | \\ CO.OK\end{matrix} + \begin{matrix}CO_2H\\ | \\ CHBr.CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3.CH.OH\ CO_2H\\ | \qquad\qquad | \\ CO_O_CH.CH_3\end{matrix} + KBr.$$

Eine in Wasser fast unlösliche amorphe Masse, die durch Alkalien sogleich in Milchsäure übergeführt wird.

Lactid $C_6H_8O_4 = \begin{matrix}CH_3.CH_O_CO\\ \dot{C}O_O_\dot{C}H.CH_3\end{matrix}$, das zweite Esteranhydrid, wird durch Destillation von Milchsäure erhalten, oder wenn man trockene Luft durch Milchsäure leitet, die auf 150° erhitzt ist. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 124,5° und siedet bei 255°. In Wasser löst es sich sehr allmählich zu Milchsäure. Die Dampfdichte bestätigt die auch den physikalischen Eigenschaften entsprechende Formel $C_6H_8O_4$ des Lactides (Ber. 7, 755), während man früher annahm, dass es ein inneres Anhydrid $\begin{matrix}CH_3.CH\diagdown\\ \dot{C}O\diagup\end{matrix}O$ darstellt (vgl. S. 352).

Dimilchsäure $C_6H_{10}O_5 = \begin{matrix}CH_3.CH_O_CH.CH_3\\ \dot{C}O_2H \quad \dot{C}O_2H\end{matrix}$. Ihr Diaethylester entsteht beim Erhitzen von α-Brompropionsäureester mit Natriummilchsäureester (vgl. S. 346) in alkoh. Lösung. Er siedet gegen 235° und zerfällt mit Wasser über 100° erhitzt in Milchsäure und Alkohol.

Substituirte Milchsäuren.

β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H = C_3H_5ClO_3$ entsteht: durch Oxydation von Epichlorhydrin und α-Chlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$ mit conc. Salpetersäure; durch Addition von unterchloriger Säure ClOH zu Acrylsäure (neben α-Chlorhydracrylsäure, S. 360):

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2:CH.CO_2H} \text{ giebt } \underset{\beta\text{-Chlormilchsäure}}{CH_2Cl.CH(OH).CO_2H} \text{ u. } \underset{\alpha\text{-Chlorhydracrylsäure}}{CH_2(OH).CHCl.CO_2H};$$

durch Addition von Chlorwasserstoff zu Epihydrinsäure (Glycidsäure):

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2.CH.CO_2H} + HCl = CH_2Cl.CH(OH).CO_2H.$$

In gleicher Weise entstehen mit HBr und HJ Brom- und Jodmilchsäure (Ber. **14**, 937); erstere schmilzt bei 89—90°, letztere bei 100—101°. Ferner entsteht β-Chlormilchsäure aus Monochloraldehyd mittelst CNH und Salzsäure (s. S. 341).

Die β-Chlormilchsäure krystallisirt aus Wasser in grossen durchsichtigen Tafeln oder Prismen und schmilzt bei 78—79°. Durch Silberoxyd wird sie in Glycerinsäure übergeführt; durch Reduction mit HJ-Säure entsteht β-Jodpropionsäure. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilösung wird sie wieder in Epihydrinsäure übergeführt (s. oben), ähnlich wie aus Glycolchlorhydrin Aethylenoxyd entsteht (s. S. 321).

Dichlormilchsäure $CHCl_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht aus Dichloraldehyd mittelst des Cyanides (s. S. 341) und bildet zerfliessliche Tafeln, die bei 77° schmelzen. Reducirt ammoniak. Silberlösung.

Trichlormilchsäure $CCl_3.CH(OH).CO_2H$ entsteht aus Chloralcyanhydrin $CCl_3.CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown CN}$ (S. 193) beim Erwärmen mit conc. Salzsäure. Eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche krystallinische Masse, die bei 105—110° schmilzt. Wird durch Alkalien leicht in Chloral, Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Durch Zink und Salzsäure wird sie zu Dichlor- und Monochloracrylsäure reducirt (S. 238). Ihr Aethylester schmilzt bei 66—67° und siedet gegen 235°, und wird am besten durch Erhitzen von Chloralcyanhydrin mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten.

Erhitzt man Trichlormilchsäure mit überschüssigem Chloral auf 150°, so entsteht Trichlormilchsäure-trichloraethylidenester:

$$CCl_3.CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown CO.OH} + CHO.CCl_3 = CCl_3.CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O \diagdown}{\diagdown CO_2 \diagup}CH.CCl_3 + H_2O.$$

Derselbe Körper $C_5H_2Cl_6O_3$, **Chloralid** genannt, ist zuerst durch Erhitzen von Chloral (1 Th.) mit rauchender Schwefelsäure (3 Th.) bis auf 105° erhalten worden. Er krystallisirt aus Alkohol und Aether in grossen Prismen, ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 114—115° und siedet bei 272—273°. Mit Alkohol auf 140° erhitzt zerfällt er in Trichlormilchsäureester und Chloralalkoholat.

Aehnlich wie mit Trichlormilchsäure verbindet sich Chloral auch mit Milchsäure und andern Oxysäuren, wie Glycolsäure. Aepfelsäure, Salicylsäure etc. — zu ganz ähnlich constituirten Verbindungen, die man als Chloralide derselben bezeichnet.

Tribrommilchsäure $CBr_3.CH(OH).CO_2H$, aus Bromalcyanhydrin, schmilzt bei 141—143° und bildet mit Chloral und Bromal entsprechende Chloralide und Bromalide.

Eine besondere Modification der Gährungs- oder Aethylidenmilchsäure ist die sog. **Fleisch-** oder **Para-milchsäure**, welche in verschiedenen thierischen Organen, namentlich in der Fleischflüssigkeit enthalten ist. Man gewinnt sie am besten aus dem Liebig'schen Fleischextract. Da sie bei allen Umwandlungen sich ganz wie die gew. Gährungsmilchsäure verhält, so muss für sie dieselbe chemische Structur angenommen werden; man erklärt die Existenz der zwei Modificationen aus der Asymmetrie eines C-Atoms in der Milchsäure (v. S. 47). Die Fleischmilchsäure unterscheidet sich von der gew. Milchsäure wesentlich durch ihr optisches Verhalten, indem sie die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, während die gew. Milchsäure inactiv ist; ferner zeigen auch ihre Salze einige Verschiedenheiten. Beim Erhitzen auf 130° bildet sie Milchsäureanhydrid (S. 357), das durch Wasser in gew. Milchsäure übergeführt wird.

Ihr Calciumsalz $(C_3H_5O_3)_2Ca$ krystallisirt mit nur $4H_2O$ und ist in Wasser etwas schwerer löslich als das der gew. Milchsäure. Das Zinksalz enthält $2H_2O$, bildet glänzende dicke Prismen und ist in Wasser viel leichter löslich (1 Th. in 17 Th. Wasser von 15°) als das Zinksalz der gew. Milchsäure.

---

2) **Aethylenmilchsäure** oder **Hydracrylsäure** $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$, β-Oxypropionsäure, entsteht: aus β-Jodpropionsäure beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd oder beim Kochen it Wasser.

$$\underset{\beta\text{-Jodpropionsäure}}{CH_2J.CH_2.CO_2H} + AgOH = \underset{\beta\text{-Oxypropionsäure}}{CH_2(OH).CH_2.CO_2H} + AgJ;$$

aus β-Propylenglycol (S. 328) durch gemässigte Oxydation, oder durch Ueberführung desselben in das Chlorhydrin und in β-Chlorpropionsäure:

$$\begin{matrix} CH_2.OH & CH_2Cl & CH_2Cl & & CH_2.OH \\ | & | & | & & | \\ CH_2 & CH_2 & CH_2 & \text{u.} & CH_2 \\ | & | & | & & | \\ CH_2.OH & CH_2.OH & CO.OH & & CO.OH \end{matrix} ;$$

ferner aus Aethylenchlorhydrin durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$$

und aus Aethylenoxyd mittelst CNH und HCl. Bemerkenswerth ist ferner die Bildung der Aethylenmilchsäure aus Acrylsäure beim Erhitzen mit wässeriger Natronlauge auf 100°.

Die freie Säure bildet einen nicht krystallisirbaren dicken Syrup. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Schwefelsäure (mit 1 Th. Wasser verdünnt) verliert sie Wasser und bildet Acrylsäure (daher der Name Hydracrylsäure) (s. S. 345):

$$CH_2(OH).CH_2.CO_2H = CH_2{:}CH.CO_2H + H_2O.$$

Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird sie wieder in β-Jodpropionsäure übergeführt. Mit Chromsäuremischung oder Salpetersäure oxydirt, bildet sie Oxalsäure und CO_2.

Das Natriumsalz $C_3H_5O_3Na$ ist undeutlich krystallinisch und schmilzt unverändert bei 142—143°. Bei 150° verliert es Wasser und bildet acrylsaures Natrium. Das Calciumsalz $(C_3H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$ bildet grosse rhombische Prismen, verliert bei 100° sein Krystallwasser und schmilzt unzersetzt bei 140—145°; Beim weiteren Erhitzen auf 190° verliert es Wasser und geht in acrylsaures Calcium über. Das Zinksalz $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$ krystallisirt aus einer mässig concentrirten Lösung in grossen glänzenden Prismen und löst sich im gleichen Theil Wasser von 15°; ist die Lösung zu sehr concentrirt, so krystallisirt es nur sehr schwierig. In Alkohol ist das Zinksalz löslich, während α-milchsaures und paramilchsaures Zink durch Alkohol gefällt werden.

α-Chlorhydracrylsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$, aus Acrylsäure (s. S. 358) ist flüssig und wird durch nascirenden Wasserstoff wieder in Hydracrylsäure übergeführt; mit Alkalien bildet sie Glycidsäure.

4) **Oxybuttersäuren** $C_4H_8O_3 = C_3H_6(OH).CO_2H$.

Von den 5 möglichen Oxybuttersäuren sind 4 bekannt.

1) α-**Oxybuttersäure** $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht aus der α-Brombuttersäure beim Kochen mit feuchtem Silberoxyd oder mit Kalilauge; ferner aus Propylaldehyd mittelst CNH und Salzsäure. Sie ist krystallinisch und leicht an der Luft zerfliesslich; schmilzt bei 43—44°. Das Zinksalz $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Mit Chromsäurelösung oxydirt, zerfällt die Säure in CO_2 und Propionsäure.

2) β-**Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetessigsäureester (S. 273) und durch Oxydation von Aldol (S. 329) mittelst Silberoxyd; ferner aus α-Propylenchlorhydrin $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ (S. 328) durch Einwirkung von Cyankalium und Verseifen des Cyanides. Sie bildet einen dicken, nicht krystallisirbaren Syrup und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr Ca- und ihr Zn-Salz sind amorph und in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich (analog allen β-Oxysäuren, s. S. 345) in Wasser und Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$.

3) γ-**Oxybuttersäure** $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ ist in freiem Zustande nur wenig beständig, indem sie, gleich allen γ-Oxysäuren (s. S. 347), leicht in Wasser und ihr inneres Anhydrid, **Butyrolacton** $C_4H_6O_2$ zerfällt. Man gewinnt sie (ihre Salze) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bernsteinsäurechlorid $C_2H_4(COCl)_2$, ferner aus dem Bromhydrin des β-Propylenglycols (S. 328) mittelst Cyankalium und Verseifen des Cyanides und aus Butyrolactoncarbonsäure (s. diese) durch Abspaltung von CO_2 (Ber. **16**, 2592). Das aus den Salzen abgeschiedene Butyrolacton bildet eine neutral reagirende dicke Flüssigkeit, die bei 203° siedet; sp. Gew. 1,130 bei 20°.

4) α-**Oxyisobuttersäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C(OH).CO_2H$ ist zuerst durch Einwirkung von CNH und Salzsäure auf Aceton erhalten (v. S. 200) und daher Acetonsäure genannt worden:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!CO \quad \text{giebt} \quad \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CO_2H}.$$

Sie entsteht ferner: aus Oxalsäureester bei der Einwirkung

von CH_3J und Zn (v. S. 342), daher Dimethyloxalsäure oder besser Dimethyloxyessigsäure genannt; aus α-Bromisobuttersäure beim Kochen mit Barytwasser:

$$(CH_3)_2CBr.CO_2H + H_2O = (CH_3)_2C(OH).CO_2H + HBr;$$

aus β-Isoamylenglycol durch Oxydation mit Salpetersäure (S. 330) (daher Butylactinsäure genannt), aus Isobuttersäure $C_4H_8O_2$ durch Oxydation mittelst MnO_4K (s. S. 340), aus Acetonchloroform (S. 200) mittelst Alkalien. Die Oxyisobuttersäure krystallisirt in feinen Prismen und ist in Wasser und Aether leicht löslich. Sie sublimirt schon bei 50⁰ in langen Nadeln, schmilzt bei 79⁰ und destillirt bei 212⁰. Durch Einwirkung von PCl_3 auf ihre Ester entsteht Methylacrylsäure (S. 240). Mit Chromsäuremischung oxydirt, zerfällt sie in Aceton und CO_2.

Ihr Baryumsalz $(C_4H_7O_3)_2Ba$ bildet in Wasser leicht lösliche glänzende Nadeln. Das Zinksalz $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$ krystallisirt in mikrosk. sechsseitigen Tafeln und ist in Wasser schwer löslich.

5) **β-Oxyisobuttersäure** $CH_2(OH).CH(CH_3).CO_2H$ ist noch nicht erhalten worden.

---

5) Oxyvaleriansäuren $C_5H_{10}O_3 = C_4H_8(OH).CO_2H$.

γ-Oxyvaleriansäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ zerfällt, wie alle γ-Oxysäuren, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, in Wasser und ihr inneres Anhydrid, Valerolacton $C_5H_8O_2$ (v. S. 347). Letzteres entsteht direct aus γ-Bromvaleriansäure (aus Allylessigsäure, s. S. 242) beim Erhitzen mit Wasser über 100⁰. Leichter gewinnt man es aus β-Acetopropionsäure (Lävulinsäure, S. 280) durch Reduction mittelst Natriumamalgam; die Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Das Valerolacton bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei —18⁰ nicht erstarrt und bei 206—207⁰ siedet. Mischt sich mit Wasser zu einer neutralen Lösung, aus der es durch Alkalicarbonate wieder abgeschieden wird. Beim Kochen mit Alkalien, Baryt oder Kalk bildet es Salze der γ-Oxyvaleriansäure. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure (Ann. **208**, 104).

2) **α-Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CO_2H$, aus α-Bromisovaleriansäure und aus Isobutylaldehyd $(CH_3)_2CH.CHO$ mittelst CNH und Salzsäure, krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 86⁰ und verflüchtigt sich schon gegen 100⁰. Ihr Aethylester, bei 175⁰ siedend, entsteht auch aus Oxalsäureester mittelst Zn und Isopropyljodid. Mit Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in Isobutylaldehyd und Ameisensäure, durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Isobuttersäure und CO_2. Auf

200^0 erhitzt bildet sie ein lactidähnliches Anhydrid $(C_5H_8O_2)_2$(?) (v. S. 346), das bei 136^0 schmilzt.

3) **β-Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Dimethylallylcarbinol (s. S. 109) mittelst Chromsäure und von Isopropylessigsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$ mittelst alkalischer Chamäleonlösung (v. S. 340). Sie ist flüssig und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Durch Chromsäure wird sie zu Aceton, Essigsäure und CO_2 oxydirt.

4) **Methylaethyloxyessigsäure** $\frac{CH_3}{C_2H_5}{>}C(OH).CO_2H$, α-Methyl-α-Oxybuttersäure, entsteht aus Methylaethylessigsäure (S. 228) durch Oxydation mit Chamäleonlösung, aus Oxalsäureester mittelst CH_3J, C_2H_5J und Zink, aus Methylaethylketon mittelst CNH und Salzsäure. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei 68^0 und sublimirt bei 100^0. Durch HJ wird sie zu Methylaethylessigsäure reducirt, durch Chromsäure zu Methylaethylketon und CO_2 oxydirt. Ihr Aethylester siedet bei 165^0.

5) **α-Methyl-β-oxybuttersäure** $\frac{CH_3}{CH_3.CH(OH)}{>}CH.CO_2H$, aus Methylacetessigsäureester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H$ (S. 276), ist flüssig und zerfällt als β-Oxysäure beim Destilliren oder Erhitzen mit HJ in Wasser und Methylcrotonsäure.

---

6) Oxycapronsäuren $C_6H_{12}O_3 = C_5H_{10}(OH).CO_2H$.

1) **α-Oxycapronsäure** $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$ ist wahrscheinlich die sog. **Leucinsäure**, welche aus Leucin (S. 371) durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei 73^0 und sublimirt schon gegen 100^0. Von ihr verschieden scheint die aus Bromcapronsäure erhaltene Oxycapronsäure zu sein, welche bei 60—62^0 schmilzt (Ber. **14**, 1401).

2) **γ-Oxycapronsäure** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ zerfällt als γ-Oxysäure im freien Zustande in H_2O und ihr Lacton, **Caprolacton** $C_6H_{10}O_2$. Letzteres entsteht aus Bromcapronsäure (aus Hydrosorbinsäure und HBr, S. 246) beim Erhitzen mit Wasser (Ann. **208**, 67). Es bildet eine bei 200^0 siedende Flüssigkeit und löst sich in 5—6 Vol. Wasser von 0^0; beim Erwärmen scheidet sich das Caprolacton wieder aus. Durch Salpetersäure wird es zu Bernsteinsäure oxydirt.

3) **δ-Oxycapronsäure** $CH_3.CH(OH).(CH_2)_3.CO_2H$ entsteht aus γ-Acetylbuttersäure (S. 282) und bildet ein δ-Lacton (s. S. 347), das bei 18^0 schmilzt und bei 230^0 siedet. Es mischt sich mit Wasser zu einer neutralen Lösung, die nach einiger Zeit sauer wird.

4) **γ-Oxyisocapronsäure** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ zerfällt als γ-Oxysäure im freien Zustande in H_2O und ihr Lacton, **Isocaprolacton** $C_6H_{10}O_2$. Letzteres entsteht durch Oxydation von Isocapronsäure

mittelst Chamäleon oder Salpetersäure, durch Destillation von Terebinsäure (s. diese), und durch Umlagerung von Brenzterebinsäure (S. 242) beim Erhitzen für sich oder mit HBr-Säure (Ann. **208**, 55).

$(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CO.OH$ bildet $(CH_3)_2C.CH_2.CH_2$ / O——C
Brenzterebinsäure — Isocaprolacton

Das Isocaprolacton schmilzt gegen 7°, siedet bei 206—207° und löst sich im doppelten Volum Wasser von 0° auf; beim Erwärmen trübt sich die Lösung unter Abscheidung des Lactons. Durch verdünnte Salpetersäure wird im Caprolacton (wie auch im Valerolacton) eine CH_3-Gruppe zu Carboxyl oxydirt (Ber. **15**, 2324).

5) **γ-Oxy-α-methylvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$ und ihr Lacton, das **α-Methylvalerolacton** oder symmetrische **Caprolacton** $CH_3.CH.CH_2.CH.CH_3$ / O——CO, entsteht aus β-Acetylisobuttersäure (S. 281) mittelst nascirendem Wasserstoff und aus Saccharin $C_6H_{10}O_5$ durch Reduction mit HJ-Säure (Ber. **16**, 1821). Das Lacton siedet bei 206° und löst sich in 20 Vol. Wasser. Durch weiteres Erhitzen mit HJ-Säure wird es zu Methylpropylessigsäure (S. 230) reducirt.

6) **γ-Oxy-β-Methylvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ und ihr Lacton, das β-Methylvalerolacton, entsteht aus der β-Acetylbuttersäure (S. 281); das Lacton siedet gegen 210°.

7) Oxyheptylsäuren $C_7H_{14}O_3$.

Das der γ-Oxyheptylsäure entsprechende Heptolacton $C_7H_{12}O_2$ entsteht aus Teracrylsäure $C_7H_{12}O_2$ (S. 242) durch Einwirkung von HBr-Säure, ähnlich wie Isocaprolacton aus Brenzterebinsäure gebildet wird (s. oben). Das Heptolacton ist krystallinisch, schmilzt bei 11° und siedet bei 220°; löst sich in 12 Vol. Wasser von 0°.

Verschiedene höhere Oxyfettsäuren sind aus Oxalsäureester mittelst Propyljodid, Amyljodid etc. und Zink, wie auch aus höhern Acetessigsäureestern mittelst Natriumamalgam erhalten worden. In gleicher Weise entstehen auch die ungesättigten Säuren Allyloxyessigsäure $C_3H_5.CH(OH).CO_2H$ und Diallyloxyessigsäure $(C_3H_5)_2C(OH).CO_2H$.

Amide der zweiwerthigen Säuren.

In den zweiwerthigen Säuren kann sowohl die alkoholische als auch die Säure-hydroxylgruppe durch die Amidgruppe NH_2

ersetzt werden; im ersteren Falle entstehen die Aminsäuren oder Amidosäuren — im letzteren die isomeren Säureamide (v. S. 258). Durch Ersetzung von 2 Atomen Wasserstoff im Ammoniak durch die zweiwerthigen Säureradicale (S. 348) deriviren die Imide:

$$CH_2\Big\langle\begin{array}{l}OH\\CO.NH_2\end{array} \qquad\qquad CH_2\Big\langle\begin{array}{l}NH_2\\CO.OH\end{array}$$

Glycolsäure-amid — Glycolaminsäure

$$CH_3.CH\Big\langle\begin{array}{l}NH\\CO\end{array}\Big\rangle$$

Lactimid.

1) Säureamide.

Glycolsäureamid $C_2H_5NO_2 = CH_2\Big\langle\begin{array}{l}OH\\CO.NH_2\end{array}$ entsteht durch directe Vereinigung von Glycolid (S. 350) mit trockenem Ammoniak beim Erwärmen, und durch Erhitzen von saurem tartronsaurem Ammonium auf 150°. Es krystallisirt in Nadeln, die bei 120° schmelzen, besitzt einen süsslichen Geschmack und löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Glycolsäure und Ammoniak.

Milchsäureamid, Lactamid $C_3H_7NO_2 = CH_3.CH\Big\langle\begin{array}{l}OH\\CO.NH_2\end{array}$ entsteht durch Vereinigung von Lactid mit Ammoniak, und beim Erwärmen von Milchsäure-aethylester mit Ammoniak. Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die bei 74° schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Milchsäure und Ammoniak.

Milchsäureamid, Lactimid $C_3H_5NO = C_3H_4O{:}NH$ entsteht beim Erhitzen von Alanin $CH_3.CH\Big\langle\begin{array}{l}NH_2\\CO_2H\end{array}$ in einem Strom von Chlorwasserstoff bei 180—200°. Farblose Blättchen oder Nadeln, die bei 275° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

2) Aminsäuren oder Amidosäuren.

In den Aminsäuren ist das alkoholische Hydroxyl der zweiwerthigen Säuren durch die Amidgruppe NH_2 vertreten:

$$\begin{array}{l}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l}CH_2.NH_2\\|\\CO.OH\end{array}$$

Glycolsäure — Glycolaminsäure.

Einfacher können sie auch als Amidoderivate der einbasischen Fettsäuren aufgefasst werden, entstanden durch Vertretung von 1 Atom Wasserstoff der letzteren durch die Amidgruppe:

ttsäuren
nterscheiden
midogruppe,
lten werden
ch gebildet
rischen Or-
ysiologische
präsentanten
cocolle.
hoden der

im Erhitzen
die Amine

$_4$Cl

n (S. 211)
zsäure):
H + $2H_2O$

65) mittelst
oder beim
ne aus den

nächst Cyan-

s den Alde-
nd Salzsäure
anide (vgl.

O,

Amidosäuren

Vortheilhafter geht man von den Cyaniden der Aldehyde (S. 183) aus, führt letztere mittelst alkoh. Ammoniak (in aequiv. Menge) in die Amidcyanide über:

$$CH_3.CH<^{CN}_{OH} + NH_3 = CH_3.CH<^{CN}_{NH_2} + H_2O$$

und verseift dann mit Salzsäure (Ber. 14, 1965). Nach diesem Verfahren können auch die Ketone mittelst der Cyanide (s. S. 200) in Amidosäuren übergeführt werden,

$$(CH_3)_2CO \text{ bildet } (CH_3)_2C<^{NH_2}_{CO_2H}.$$

In gleicher Weise können die Aldehyde auch mittelst Cyanammonium in Amidosäuren übergeführt werden (Ber. 14, 2686), (v. S. 187).

Da die Amidosäuren eine Carboxyl- und eine Amidogruppe enthalten, so sind sie zugleich Säuren und Basen (Amine). Sie bilden daher sowohl mit Metalloxyden als auch mit Säuren salzähnliche Verbindungen; ferner vermögen sie auch mit einigen Salzen sich direct zu vereinigen. Da aber die Carboxyl- und die Amidogruppe sich gegenseitig neutralisiren, so sind die Amidosäuren neutral reagirende Körper, und es ist sehr wahrscheinlich, dass beide Gruppen zu einem Ammoniumsalze zusammentreten:

$$CH_3.CH<^{NH_2}_{CO.OH} = CH_3.CH<^{\overset{v}{N}H_3}_{CO}>O$$

Es spricht hierfür die Existenz und Bildungsweise des Trimethylglycocolls oder Betaïns (v. S. 335). Bei der Bildung der Salze findet dann wieder eine Trennung der beiden Gruppen statt.

Wie durch Metalle kann der Wasserstoff der Carboxylgruppe auch durch Alkoholradicale unter Bildung von Estern vertreten werden, die jedoch nur wenig beständig sind. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden. Man gewinnt die Säurederivate durch Einwirkung der Säurechloride auf die Amidosäuren oder ihre Ester:

$$CH_2<^{NH_2}_{CO_2H} + C_2H_3OCl = \underset{\text{Acetylamidoessigsäure}}{CH_2<^{NH.C_2H_3O}_{CO_2H}} + HCl;$$

während die Alkoholderivate aus den substituirten Fettsäuren bei der Einwirkung der Amine entstehen:

$$CH_2Cl.CO_2H + NH(CH_3)_2 = \underset{\text{Dimethylglycocoll.}}{CH_2<^{N(CH_3)_2}_{CO_2H}} + HCl$$

Die Alanine sind krystallinische Körper, von meist süsslichem Geschmack, die sich in Wasser leicht lösen; in Alkohol und Aether sind sie meist unlöslich. Beim Kochen mit Alkalien werden sie nicht verändert; beim Schmelzen aber zerfallen sie in Salze der Fettsäuren und in Ammoniak oder Amine. Bei der trockenen Destillation (namentlich mit Baryt) werden sie in Amine und Kohlendioxyd zerlegt:

$$CH_3.CH\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix} = \underset{\text{Aethylamin.}}{CH_3.CH_2.NH_2} + CO_2$$

Durch Einwirkung von salpetriger Säure gehen sie in Oxysäuren über:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + NO_2H = \underset{\text{Glycolsäure.}}{CH_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}} + N_2 + H_2O$$

Wirkt man auf die HCl-Salze der Glycocollester mit KNO_2 ein, so entstehen eigenthümliche, den Diazoverbindungen ähnliche Körper (v. S. 160), wie der sog. Diazoessigester $CHN_2.CO_2.C_2H_5$ (Ber. 17, 953).

Zu den Amidosäuren gehört auch das S. 337 beschriebene Taurin.

Glycocoll	$C_2H_5NO_2$
Alanine	$C_3H_7NO_2$
Propalanine	$C_4H_9NO_2$
Butalanine	$C_5H_{11}NO_2$
Leucine	$C_6H_{13}NO_2$.

1) **Glycocoll** $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2).CO_2H$, Amidoessigsäure, bildet sich bei der Zersetzung verschiedener thierischer Substanzen, wie Hippursäure, Glycocholsäure oder Leim (daher der Name Glycocoll, Leimsüss) beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Synthetisch erhält man es: durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Ammoniak; durch Einleiten von Cyangas in kochende Jodwasserstoffsäure:

$$\begin{matrix}CN \\ | \\ CN\end{matrix} + 2H_2O + 2H_2 = \begin{matrix}CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH\end{matrix} + NH_3;$$

ferner durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Cyankohlensäureester (S. 374) in alkoholischer Lösung:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2 + H_2O = \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO_2H \end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

und von Cyanammonium und Schwefelsäure auf Glyoxal CHO.CHO (v. S. 352), indem letzteres wahrscheinlich zunächst Formaldehyd CH_2O bildet (Ber. **15**, 3087). In analoger Weise entsteht aus Aethylaldehyd mit Cyanammonium Alanin.

Zur Darstellung des Glycocolls aus Leim übergiesst man zerkleinerten Leim (1 Th.) mit conc. Schwefelsäure (2 Th.), lässt einen Tag stehen, fügt dann 8 Th. Wasser hinzu und kocht einige Zeit unter Erneuerung des verdampften Wassers. Hierauf neutralisirt man mit Kreide, filtrirt und verdampft das Filtrat. Das so erhaltene Glycocoll krystallisirt man aus verdünntem heissem Alkohol um, zur Trennung von etwas mitgebildetem Leucin.

Leichter gewinnt man das Glycocoll aus der Hippursäure (Benzoylglycocoll $CH_2\langle{}^{NH.C_7H_5O}_{CO_2H}$). Man kocht letztere mit concentrirter Salzsäure (4 Th.) etwa 1 Stunde, lässt erkalten, filtrirt die ausgeschiedene Benzoësäure ab und verdampft die Lösung. Das erhaltene HCl-Glycocoll wird mit Wasser- und Bleioxyd gekocht, das Bleichlorid abfiltrirt und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Beim Verdampfen der filtrirten Lösung scheidet sich Glycocoll krystallinisch ab.

Ferner kann das Glycocoll aus Monochloressigsäure durch Erwärmen mit trockenem Ammoniumcarbonat gewonnen werden (Ber. **16**, 2827).

Das Glycocoll krystallisirt aus Wasser in grossen rhombischen Säulen, die in 4 Th. kalten Wassers löslich sind; in absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Es besitzt einen süsslichen Geschmack, schmilzt gegen 232—236^0 unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt es in Methylamin und CO_2; durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Glycolsäure. Mit Eisenchlorid giebt das Glycocoll eine intensiv rothe Färbung, die durch Säuren aufgehoben, durch Ammoniak aber wiederhergestellt wird.

Mit Salzsäure bildet Glycocoll die Verbindungen: $C_2H_5NO_2.HCl$ und $2(C_2H_5NO_2).HCl$; die erstere entsteht bei überschüssiger Salzsäure und krystallisirt in langen Prismen. Das salpetersaure Salz $C_2H_5NO_2.HNO_3$ bildet grosse Prismen.

Die wässerige Lösung des Glycocolls löst viele Metalloxyde zu Salzen. Besonders charakteristisch ist das Kupfersalz $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, das aus der heissen Lösung von Kupferoxyd

in Glycocoll in dunkelblauen Nadeln krystallisirt. Das Silbersalz $C_2H_4NO_2Ag$ krystallisirt über Schwefelsäure. Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen, wie $C_2H_5NO_2.NO_3K$, $C_2H_5NO_2.NO_3Ag$, sind meist krystallinisch.

Der Aethylester des Glycocolls $CH_2\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix}$, aus dem HCl-Salz mittelst Silbersalz abgeschieden (Ber. 17, 957), bildet ein nach Cacao riechendes Oel, das bei 149° siedet. Er ist sehr unbeständig und geht leicht in das Anhydrid $(CH_2(NH)CO)_2$ über (Ber. 16, 755). Sein HCl-Salz entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in ein Gemenge von Glycocoll und absolutem Alkohol; es schmilzt bei 144°.

Das Glycocollamid $CH_2\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown CO.NH_2\end{matrix}$, Amidoessigsäureamid, entsteht durch Erwärmen von Glycocoll mit alkoholischem Ammoniak auf 160°. Eine weisse Masse, in Wasser leicht löslich, die stark alkalisch reagirt. Das HCl-Salz entsteht auch durch Erhitzen von Chloressigsäureester mit alkoh. Ammoniak auf 70°.

Methylglycocoll $C_3H_7NO_2 = CH_2\begin{matrix}\diagup NH.CH_3 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, **Sarkosin**, wird durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure erhalten (S. 367) und entsteht ebenfalls aus Kreatin und Caffeïn beim Erhitzen mit Barythydrat. Es krystallisirt in rhombischen Säulen, die leicht in Wasser, schwer in Alhohol löslich sind. Schmilzt bei 210—220° unter Zersetzung in CO_2 und Dimethylamin und Bildung eines Anhydrides $(C_3H_5NO)_2$, das bei 150° schmilzt und gegen 350° siedet (Ber. 17, 286). Mit Säuren bildet es sauer reagirende Salze. Mit Natronkalk geglüht entwickelt es Methylamin. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht die Nitrosoverbindung $CH_2\begin{matrix}\diagup N(NO).CH_3 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Mit Chlorcyan bildet Sarkosin Methylhydantoïn.

Als **Trimethylglycocoll** $CH_2\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_3 \\ \diagdown CO.O\end{matrix}\!\!>$, ist das S. 355 beschriebene Betaïn aufzufassen.

Aethylglycocoll $C_4H_9NO_2 = CH_2\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Aethylamin erhalten, bildet zerfliessliche Blätter; es vereinigt sich mit Säuren, Basen und Salzen.

Diaethylglycocoll $CH_2\begin{matrix}\diagup N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, aus Monochloressigsäure und Diaethylamin, bildet zerfliessliche Krystalle und sublimirt schon unter 100°.

Acetylglycocoll $CH_2\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_3O \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, Acetursäure, entsteht durch

Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber und von Acetamid auf Monochloressigsäure. Krystallisirt in kleinen Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bräunt sich bei 130°. Es verhält sich wie eine einbasische Säure.

Das Glycocoll kann als Ammoniak aufgefasst werden, in welchem 1 H durch die einwerthige Gruppe $-CH_2.CO_2H$ vertreten ist. Es ist hieraus ersichtlich, dass auch 2 und 3 Atome Wasserstoff im Ammoniak durch diese Gruppe ersetzt werden können:

$NH_2.CH_2.CO_2H$	$NH\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$	$N-\begin{cases}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{cases}$
Glycolaminsäure	Diglycolaminsäure.	Triglycolaminsäure.

Es entstehen diese Verbindungen, neben Glycocoll, beim Kochen von Monochloressigsäure mit conc. wässerigem Ammoniak. Die Lösung wird concentrirt, vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und mit Bleioxyd gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Bleisalz der Triglycolaminsäure aus, während Glycocoll und diglycolaminsaures Blei in Lösung bleiben. Zur Abscheidung der letzteren Säure fällt man mit Schwefelwasserstoff und kocht die filtrirte Lösung mit Zinkcarbonat; es scheidet sich dann das schwerlösliche diglycolaminsaure Zink aus, während Glycocoll in Lösung bleibt.

Die Diglycolaminsäure und Triglycolaminsäure sind krystallinische Körper und bilden mit Säuren oder Basen Salze; erstere ist zweibasisch, letztere dreibasisch. Die Diglycolaminsäure bildet mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung.

---

2) Amidopropionsäuren $C_3H_7NO_2 = C_3H_5(NH_2)O_2$.

1) **α-Amidopropionsäure** $CH_3.CH(NH_2)CO_2H$, **Alanin**, entsteht aus α-Chlor- und Brompropionsäure mittelst Ammoniak, und aus Aldehydammoniak mit CNH und Salzsäure (vgl. S. 366). Es krystallisirt in büschelförmig vereinigten harten Nadeln und besitzt einen süsslichen Geschmack. Es löst sich in 5 Th. kalten Wassers, schwieriger in Alkohol: in Aether ist es unlöslich. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es und sublimirt unzersetzt; bei raschem Erhitzen zerfällt es in Aethylamin und Kohlendioxyd. Durch salpetrige Säure wird es in α-Milchsäure übergeführt.

2) **β-Amidopropionsäure** $CH_2(NH_2).CH_2.CO_2H$, aus β-Jodpropionsäure und aus β-Nitropropionsäure (S. 366), krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen

sublimirt es unter theilweiser Zersetzung. Seine Kupferverbindung ist weit löslicher als die des isomeren Alanins.

3) Amidobuttersäuren $C_4H_7(NH_2)O_2$.

α-Amidobuttersäure $CH_3.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, **Propalanin**, aus Brombuttersäure, krystallisirt in kleinen Blättchen oder Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

α-Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2C(NH_2).CO_2H$ entsteht aus Acetonylharnstoff beim Erhitzen mit Salzsäure, und aus Aceton mittelst CNH, NH_3 und Salzsäure (S. 367). Ferner durch Oxydation von Diacetonamin mit Chromsäure (neben Amidoisovaleriansäure, s. S. 205). Sie krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln und sublimirt gegen 220° ohne zu schmelzen.

4) **α-Amido-isovaleriansäure** $(CH_3)_2CH.CH(NH_2).CO_2H$, **Butalanin**, findet sich in der Bauchspeicheldrüse der Ochsen und entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromisovaleriansäure. Es bildet glänzende Prismen und sublimirt ohne zu schmelzen; in Wasser und Alkohol ist es schwerer löslich als Leucin.

β-Amidoisovaleriansäure $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO_2H$, durch Reduction der Nitrosäure (S. 228) erhalten, schmilzt und sublimirt gegen 215°.

5) **α-Amido-capronsäure** $CH_3.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$, **Leucin**, findet sich in verschiedenen thierischen Säften, namentlich in der Bauchspeicheldrüse, und entsteht aus den Eiweisskörpern beim Verwesen oder beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Das künstlich aus Bromcapronsäure und aus Valeraldehyd erhaltene Leucin scheint ein isomeres darzustellen.

Das Leucin krystallisirt in glänzenden Krystallblättchen, die sich fettig anfühlen, schmilzt bei 170° und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt; rasch erhitzt zerfällt es in Amylamin und CO_2. Es löst sich in 27 Th. kalten Wassers und in heissem Alkohol.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Leucinsäure (S. 363). Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Ammoniak und valeriansaures Kalium. Bei der Oxydation mit Bleihyperoxyd entsteht Valeronitril $C_5H_{11}.CN$.

Kohlensäure und deren Derivate.

Die nur in ihren Derivaten bestehende Kohlensäure CO_3H_2 (S. 348) kann als Oxyameisensäure HO.CO.OH aufgefasst

werden. Ihrer symmetrischen Structur wegen zeigt sie aber ein von den anderen Oxysäuren mit 3 Atomen Sauerstoff abweichendes Verhalten; sie ist eine schwache zweibasische Säure und bildet den Uebergang zu den wahren zweibasischen Dicarbonsäuren — weshalb wir sie auch getrennt abhandeln.

Kohlenoxyd CO und **Kohlendioxyd** CO_2, das Anhydrid der Kohlensäure, sind schon in der anorganischen Chemie abgehandelt worden. Als empfindliches Reagens auf CO dient mit Palladiumchlorürlösung befeuchtetes Papier, das dadurch geschwärzt wird.

Carbonylchlorid $COCl_2$, Phosgengas, Chlorkohlenoxyd, entsteht durch directe Vereinigung von CO mit Cl_2 im Sonnenlicht (im zerstreuten Licht vereinigen sie sich nur langsam); ferner beim Durchleiten von CO durch kochendes $SbCl_5$ und bei der Oxydation von Chloroform (2 Th.) mit einem Gemenge von concentr. Schwefelsäure (50 Th.) und $Cr_2O_7K_2$ (5 Th.):

$$2CHCl_3 + 3O = 2COCl_2 + H_2O + Cl_2.$$

Am leichtesten gewinnt man es durch Leiten von CO und Cl_2 über gepulverte Knochenkohle unter Abkühlen (Paterno). Anstatt das Gas zu condensiren, fängt man es in abgekühltem Benzol auf. Zur Befreiung von überschüssigem Chlor leitet man das Gas über erwärmtes Antimon.

Es ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei + 8° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich sogleich in CO_2 und 2HCl.

Lässt man Chlorkohlenoxyd auf wasserfreie Alkohole einwirken, so entstehen die Ester der **Chlorkohlensäure**:

$$COCl_2 + C_2H_5.OH = CO\begin{cases}Cl\\O.C_2H_5\end{cases} + HCl.$$

Richtiger bezeichnet man sie als Ester der **Chlorameisensäure** CClO.OH (vgl. S. 216). Es sind das flüchtige, heftig riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser zersetzt werden. Mit wasserfreien Alkoholen erhitzt, bilden sie die neutralen Kohlensäureester.

Der **Methylester** $CClO.O.CH_3$ siedet bei 71,4°, der **Aethylester** $CClO_2.C_2H_5$ bei 94°, der **Propylester** bei 115°, der Isobutylester bei 128,8, der **Isoamylester** bei 154° Ber. 13, 2417).

Cyankohlensäureaethylester $CO\langle{}^{CN}_{O.C_2H_5}$, oder Cyanameisensäureester, entsteht durch Destillation von Oxaminsäureester mit Phosphorsäureanhydrid oder besser mit PCl_5:

$$\begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CN \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix}.$$

Eine scharf riechende, bei 115—116° siedende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, aber dadurch allmählich in CO_2, CNH und Alkohol zersetzt wird. Durch Zink und Salzsäure wird er in Glycocoll (S. 369) übergeführt. Mit concentrirter Salzsäure zerfällt er in Oxalsäure und Ammoniumchlorid. Durch Brom oder wasserfreie HCl bei 100° wird er in eine polymere krystallinische Verbindung verwandelt, die bei 165° schmilzt und durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte Salze der Paracyankohlensäure, wie $(CN.CO_2K)n$, bildet.

Der Methylester $CN.CO_2.CH_3$ siedet bei 100—101°.

Die primären Ester der Kohlensäure sind in freiem Zustande nicht beständig. Das Kaliumsalz der **Aethylkohlensäure** $CO\langle{}^{O.C_2H_5}_{OK}$ scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die alkoholische Lösung von Kaliumalkoholat in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Durch Wasser wird es in Kaliumcarbonat und Alkohol zerlegt.

Die neutralen Ester entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf kohlensaures Silber:

$$CO_3Ag_2 + 2C_2H_5J = CO_3(C_2H_5)_2 + 2AgJ;$$

ferner durch Einwirkung der Chlorameisensäureester auf Alkohole, wobei auch gemischte Ester erhalten werden können:

$$CO\langle{}^{Cl}_{O.CH_3} + C_2H_5.OH = \underset{\text{Methylaethylcarbonat.}}{CO\langle{}^{O.C_2H_5}_{O.CH_3}} + HCl$$

Hierbei zeigt es sich, dass beim Erwärmen die höheren Alkohole aus den gemischten Estern die niederen Alkohole zu verdrängen vermögen:

$$\underset{\text{Methylaethylester}}{CO\langle{}^{O.C_2H_5}_{O.CH_3}} + C_2H_5.OH = \underset{\text{Diaethylester.}}{CO\langle{}^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}} + CH_3.OH.$$

Die Reaction muss daher, zur Gewinnung der gemischten Ester, bei niedriger Temperatur ausgeführt werden.

Für die Natur der entstehenden Körper ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Alkylgruppen eingeführt werden, ob man z. B. vom Chlorameisensäure-methylester ausgehend Aethylalkohol einwirken lässt, oder umgekehrt auf Chlorameisensäureaethylester mit Methylalkohol reagirt; in beiden Fällen resultirt derselbe Kohlensäure-methylaethylester (Ber. **13**, 2417). Es findet hierdurch die *Gleichwerthigkeit* der Kohlenstoffaffinitäten, welche schon früher vielfach durch directe Versuche (so an den gemischten Ketonen) erwiesen war, eine weitere Bestätigung (vgl. S. 22).

Die neutralen Kohlensäureester sind aetherisch riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser nicht lösen. Mit Ausnahme des Dimethyl- und des Methylaethylesters sind alle leichter als Wasser. Mit Ammoniak bilden sie zunächst die Carbaminsäureester (S. 381) und dann Harnstoff. Durch Erhitzen mit PCl_5 wird in ihnen eine Alkylgruppe, und zwar bei den gemischten Estern stets die niedere, unter Bildung von Chlorameisensäureestern eliminirt:

$$CO\begin{matrix}\diagup O.CH_3 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + PCl_5 = CO\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + PCl_3O + CH_3Cl.$$

Kohlensäuremethylester $CO_3(CH_3)_2$, entsteht auch aus Chlorameisensäureester beim Erhitzen mit Bleioxyd und siedet gegen 91°. Der **Methylaethylester** $CO_3\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}$ siedet bei 109°. Der **Aethylester** $CO_3(C_2H_5)_2$ entsteht auch aus Oxalsäureaethylester $C_2O_4(C_2H_5)_2$ beim Erwärmen mit Natrium oder Natriumalkoholat (unter Entwickelung von CO); er siedet bei 126°. Der Methylpropylester $CO_3(CH_3)(C_3H_7)$ siedet bei 130°.

Der Aethylenester $CO_3C_2H_4$, Glycolcarbonat, aus Glycol und $COCl_2$, schmilzt bei 39° und siedet bei 236°.

Das dem Kohlenoxyd entsprechende Kohlensulfid CS ist nicht bekannt.

Kohlenoxysulfid COS findet sich in einigen Mineralquellen und entsteht auf sehr verschiedene Weise, so beim Durchleiten von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch glühende Röhren. Am leichtesten gewinnt man es durch Erwärmen von Schwefelcyankalium mit Schwefelsäure, die mit wenig Wasser verdünnt ist:

$$CN.SH + H_2O = CSO + NH_3$$

Um es zu reinigen, leitet man es in alkoholische Kalilösung und zerlegt das ausgeschiedene Kaliumsalz der Aethylthiokohlensäure $CO\langle^{O.C_2H_5}_{SK}$ (S. 380) mit verdünnter Salzsäure.

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses Gas, von schwachem eigenthümlichem Geruch, das sich leicht entzündet und mit Luft explosive Gemenge bildet. Es löst sich im gleichen Volum Wasser; durch Alkalien wird es zersetzt, nach der Gleichung:

$$COS + 4KOH = CO_3K_2 + K_2S + 2H_2O.$$

Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf CS_2 und beim Erhitzen von CS_2 mit PCl_5 im zugeschmolzenen Rohr auf 200°: $CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PCl_3S$. Es bildet eine stechend riechende, rothe Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist und bei 70° siedet. Beim Stehen im Sonnenlicht verwandelt es sich in eine polymere krystallinische Verbindung, die bei 112° schmilzt und bei 180° wieder in den flüssigen Körper übergeht.

Kohlendisulfid CS_2, Schwefelkohlenstoff, wird durch Leiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen erhalten. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,297 bei 0°, die bei 47° siedet. Um es zu reinigen, destillirt man den käuflichen Schwefelkohlenstoff über Quecksilber oder Quecksilberchlorid; es besitzt alsdann nur einen sehr schwachen Geruch. In Wasser nahezu unlöslich, mischt es sich mit Alkohol und Aether. Es dient als vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, fette Oele und Harze. Mit Wasser bildet es in der Kälte ein Hydrat $2CS_2 + H_2O$, das bei —3° wieder zerfällt.

Zur Nachweisung geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff führt man ihn mittelst alkoholischer Kalilösung in xanthogensaures Kalium und dann in das Kupfersalz über (S. 379). Noch empfindlicher ist die Bildung der hellrothen Verbindung von CS_2 mit Triaethylphosphin (s. S. 163 u. Ber. **13**, 1732).

Durch trockenes Chlorgas entstehen aus CS_2 Schwefelchlorür und Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$. Durch Chlormischungen entsteht der Körper $CSCl_4 = CCl_3.SCl$, eine gelbe, bei 146° siedende Flüssigkeit, die durch Oxydationsmittel in $CCl_3.SO_2Cl$ (S. 146) übergeführt wird. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure wird Schwefelkohlenstoff in CSH_2 (S. 189) übergeführt.

Das Kohlendisulfid kann als das Ansulfhydrid der **Trithiokohlensäure** CS_3H_2 bezeichnet werden und entspricht ganz

dem Kohlendioxyd. Es vereinigt sich direct mit Schwefelmetallen zu Trithiokohlensäure-Salzen.

Trithiokohlensäure $CS_3H_2 = CS\langle^{SH}_{SH}$, wird aus ihren Alkalisalzen durch Salzsäure als rothbraune ölige Flüssigkeit gefällt, die in Wasser unlöslich und sehr unbeständig ist. Das Natriumsalz CS_3Na_2 wird durch Zusatz von Alkohol und Aether aus der Lösung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelnatrium als dicke rothe Flüssigkeit ausgeschieden, die in Wasser leicht löslich ist. Das Bariumsalz CS_3Ba scheidet sich als gelbes kryst. Pulver aus, wenn man wässerige BaS-Lösung mit CS_2 schüttelt.

Der Aethylester der Trithiokohlensäure $CS\langle^{S.C_2H_5}_{S.C_2H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid in alkoholischer Lösung auf das Natriumsalz der Trithiokohlensäure. Es bildet ein in Wasser unlösliches gelbes Oel, das bei 240° siedet. Mit 2 Atomen Chlor oder Brom vereinigt es sich zu rothen krystallinischen Verbindungen, welche mit Wasser wieder den Ester regeneriren. Der Methylester $CS(S.CH_3)_2$ siedet bei 204—205°. Der Aethylenester $CS\langle^{S}_{S}\rangle C_2H_4$ wird durch Einwirkung von Aethylenbromid auf das Natriumsalz erhalten und bildet grosse gelbe Krystalle, die bei 36,5° schmelzen; in Aether ist er leicht löslich, schwerer in Alkohol. Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, verwandelt er sich in Dithiokohlensäure-aethylenester $COS_2:C_2H_4$, der in Tafeln krystallisirt und bei 31° schmilzt.

Die Aethyltrithiocarbonsäure $CS\langle^{S.C_2H_5}_{SH}$ ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz $CS\langle^{S.C_2H_5}_{SK}$ entsteht durch directe Vereinigung von CS_2 mit Kaliummercaptid $C_2H_5.SK$.

Der Formel der zweifach geschwefelten Kohlensäure COS_2H_2 entsprechen zwei Structurfälle:

$CO\langle^{SH}_{SH}$	$CS\langle^{SH}_{OH}$
Dithiokohlensäure	Thiosulfkohlensäure.*)

*) Zur Unterscheidung isomerer Verbindungen ist der zweiwerthig an Kohlenstoff gebundene Schwefel mit Sulf, der einwerthig gebundene (wie in der Thioessigsäure) mit Thio bezeichnet.

Die freien Säuren sind nicht bekannt, es existiren aber Dialkylester derselben. Die Thiosulfkohlensäure vermag auch primäre Ester oder Aethersäuren der Form $CS\langle^{O.C_2H_5}_{SH}$ zu bilden, welche man als Xanthogensäuren bezeichnet:

$$CS\langle^{O.CH_3}_{SH} \qquad\qquad CS\langle^{O.C_2H_5}_{SH}$$

Methylxanthogensäure Aethylxanthogensäure.

Die Ester der Dithiokohlensäure $CO(SH)_2$ entstehen bei der Einwirkung von Carbonylchlorid $COCl_2$ auf Mercaptide:

$$COCl_2 + 2C_2H_5.SK = CO(S.C_2H_5)_2 + 2KCl;$$

ferner aus den Thiocyansäureestern (den Rhodanalkylen, S. 301) beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure:

$$2CN.S.CH_3 + 3H_2O = CO(S.CH_3)_2 + CO_2 + 2NH_3.$$

Sie bilden knoblauchartig riechende Flüssigkeiten. Durch alkoh. Ammoniak werden sie ähnlich den Kohlensäureestern gespalten, unter Bildung von Harnstoff und Mercaptanen:

$$CO(S.C_2H_5)_2 + 2NH_3 = CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + 2C_2H_5.SH.$$

Der Methylester $CO(S.CH_3)_2$ siedet bei 169°, der Aethylester $CO(S.C_2H_5)_2$ bei 196°.

Die Salze der **Xanthogensäuren** R.O.CS.SM' entstehen durch Zusammenwirkung von CS_2 und Aetzalkalien in einer Lösung der Alkohole:

$$CS_2 + KOH + CH_3.OH = CS\langle^{O.CH_3}_{SK} + H_2O$$

Methylxanthogens. Kalium.

Aus den Lösungen der Alkalisalze werden durch Kupferoxydsalze gelbe Kupfersalze der Xanthogensäuren gefällt. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Salze entstehen Ester der Xanthogensäuren:

$$CS\langle^{O.CH_3}_{SK} + C_2H_5J = CS\langle^{O.CH_3}_{S.C_2H_5} + KJ$$

Methylxanthogens. aethylester.

Die Ester sind in Wasser unlösliche, knoblauchähnlich riechende Flüssigkeiten. Durch Ammoniak werden sie in Mercaptane und Sulfcarbaminsäureester (S. 383) gespalten:

$$CS\langle^{O.C_2H_5}_{S.C_2H_5} + NH_3 = CS\langle^{O.C_2H_5}_{NH_2} + C_2H_5.SH.$$

Durch Alkalialkoholate werden, unter Abspaltung von Mercaptan und Alkohol, Salze der Alkylthiokohlensäuren (S. 380) gebildet (v. Ber. **13**, 530):

$$CS\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown S.C_2H_5\end{matrix} + CH_3.OK + H_2O = \begin{matrix}C_2H_5.OH \\ C_2H_5.SH\end{matrix} + CO\begin{matrix}\diagup O.CH_3 \\ \diagdown SK\end{matrix}.$$

Aethylxanthogensäure $C_2H_5.O.CS.SH$ wird aus ihren Salzen durch verdünnte Schwefelsäure als eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit abgeschieden, welche schon gegen 25⁰ sich in Alkohol und CS_2 zersetzt.

Das Kaliumsalz der Xanthogensäure $C_2H_5.O.CS.SK$ scheidet sich beim Mengen von alkoh. Kalilösung mit Schwefelkohlenstoff in seideglänzenden gelben Nadeln aus, die in Wasser leicht, in Alkohol aber wenig löslich sind. Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, und werden aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung erhalten; das Kupfersalz fällt als gelber Niederschlag aus, der sich beim Trocknen zersetzt.

Fügt man zu dem Kaliumsalz alkoh. Jodlösung, so entsteht die Verbindung $\begin{matrix}S.CS.O.C_2H_5 \\ | \\ S.CS.O.C_2H_5\end{matrix}$, ähnlich wie aus Thioessigsäure Acetyldisulfid gebildet wird (s. S. 253). Sie bildet in Wasser unlösliche glänzende Krystalle, die bei 28⁰ schmelzen.

Der Aethylester der Aethylxanthogensäure $C_2H_5.O.CS.S.C_2H_5$ wird aus dem Kaliumsalz durch Einwirkung von Aethylchlorid erhalten und bildet ein farbloses Oel, das bei 200⁰ siedet.

Die anderen Alkylxanthogensäuren sind der Aethylxanthogensäure ganz ähnlich. Methylxanthogensäure-aethylester $CH_3.O.CS.S.C_2H_5$ und Aethylxanthogensäure-methylester $C_2H_5.O.CS.S.CH_3$ sieden beide bei 184⁰; sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und Natriumalkoholat (s. oben).

Wie die zweifach geschwefelte Kohlensäure, so existirt auch die einfach geschwefelte Kohlensäure in 2 isomeren Formen (vgl. S. 377):

$$CS\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{und} \quad CO\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SH\end{matrix}$$

Sulfokohlensäure — Thiokohlensäure.

Beide Säuren sind in freiem Zustande nicht beständig, geben aber isomere Dialkylester. Die Thiokohlensäure vermag auch, ähnlich der Xanthogensäure, aetherthiokohlensaure Salze der Formel $CO\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown SK\end{matrix}$ zu bilden.

Sulfkohlensäure. Ihr **Aethylester** $CS(O.C_2H_5)_2$ entsteht aus Schwefelcarbonylchlorid $CSCl_2$ und Natriumalkoholat; ferner durch Destillation von $S_2(CS.O.C_2H_5)_2$ (s. oben). Eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 161—162⁰ siedet. Mit alkoholischem Ammoniak zerfällt der Ester in Alkohol und Rhodanammonium $CN.S.NH_4$;

mit alkoh. Kalilauge entsteht neben Alkohol Aethylthiokohlensaures Kalium.

Aethylthiokohlensäure. Ihr **Kaliumsalz** $CO\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown SK\end{smallmatrix}$ entsteht aus den Aethylxanthogensäure-estern mittelst alkoholischem Kali (s. S. 379), ferner durch Vereinigung von CO_2 mit Kaliummercaptid $C_2H_5.SK$ Es krystallisirt in Nadeln und Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Mit Aethyljodid entsteht aus dem Kaliumsalz Aethylthiokohlensäure-aethylester $CO\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown S.C_2H_5\end{smallmatrix}$, welcher auch aus Chlorkohlensäureester $COCl.O.C_2H_5$ und Natriummercaptid gebildet wird. Eine bei 156° siedende Flüssigkeit. Durch Alkalien zerfällt er in Carbonat, Alkohol und Mercaptan.

Amidderivate der Kohlensäure.

Als zweibasische Säure bildet die Kohlensäure ganz ähnliche Amidderivate wie die zweibasischen Dicarbonsäuren:

$$\underset{\text{Carbaminsäure}}{CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}} \qquad \underset{\text{Carbamid}}{CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}}$$

$$\underset{\text{Carbimid.}}{CO{=}NH}$$

Die **Carbaminsäure** $H_2N.CO.OH$ ist in freiem Zustande nicht darstellbar. Ihr Ammoniumsalz $H_2N.CO_2.NH_4$ scheint im käuflichen Ammoniumcarbonat enthalten zu sein, und entsteht durch directe Vereinigung von $2NH_3$ mit CO_2. Es bildet eine weisse Masse, die bei 60° in $2NH_3$ und CO_2 zerfällt, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen. Die wässerige Lösung wird durch Salze der Erd- und Schwermetalle nicht gefällt; erst beim Erhitzen werden Carbonate ausgeschieden, indem das carbaminsaure Ammonium durch Aufnahme von Wasser in kohlensaures Ammonium übergeht. Erhitzt man carbaminsaures Ammonium im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140°, so entsteht durch Abspaltung von Wasser Harnstoff $CO(NH_2)_2$.

Die Ester der Carbaminsäure, Urethane genannt, entstehen: bei der Einwirkung von Ammoniak bei gew. Temperatur auf Kohlensäureester:

$$CO\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix} + NH_3 = CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix} + C_2H_5.OH,$$

und auf die Ester der Chlorkohlensäure und der Cyankohlensäure:

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + HCl,$$

$$CO\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + CN.NH_4.$$

Ferner beim Einleiten von Cyanchlorid in Alkohole:

$$CNCl + 2C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5Cl,$$

und durch directe Vereinigung von Cyansäure mit Alkoholen:

$$CO.NH + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Bei überschüssiger Cyansäure bilden sich hierbei zugleich Allophansäure-ester.

Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Alkohol, Aether und Wasser lösen. Durch Alkalien werden sie in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohole zerlegt. Beim Erhitzen mit Ammoniak bilden sie Harnstoff:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Umgekehrt entstehen beim Erhitzen von Harnstoff, oder leichter von salpetersaurem Harnstoff, mit Alkoholen wieder Urethane.

Carbaminsäure-methylester $CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.CH_3\end{matrix}$, Methylurethan, krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 52° und siedet bei 177°. Der Aethylester $CO(NH_2)O.C_2H_5$, auch Urethan genannt, bildet grosse Tafeln, schmilzt bei 47—50° und siedet bei 180°. Der Propylester schmilzt gegen 53° und siedet bei 195°. Der Isoamylester krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 60° und siedet bei 220°.

Ferner kann in der Carbaminsäure auch der Wasserstoff der Gruppe NH_2 durch Alkoholradicale ersetzt werden. Die Ester dieser Alkylcarbaminsäuren entstehen, ähnlich den Urethanen, bei der Einwirkung der Kohlensäure- oder Chlorkohlensäureester auf Amine; ferner beim Erhitzen der Isocyansäureester (S. 297) mit Alkoholen auf 100°:

$$CO:N.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Der **Aethylcarbaminsäure-aethylester** $(C_2H_5)HN.CO.O.C_2H_5$ siedet bei 174—175°.

Das Imid der Kohlensäure, **Carbimid** CO:NH, ist wahrscheinlich die Cyansäure (s. S. 292).

Ganz ähnliche Amidderivate leiten sich auch von den Thiokohlensäuren ab.

Dithiocarbaminsäure $CS\langle{}^{NH_2}_{SH}$ wird durch Zerlegung des Ammoniumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure als röthliches Oel erhalten. Sie zersetzt sich leicht in Schwefelcyansäure und Schwefelwasserstoff:

$$CS\langle{}^{NH_2}_{SH} = CN.SH + SH_2.$$

Mit Wasser zerfällt sie in Cyansäure und $2SH_2$. Ihr Ammoniumsalz $CS\langle{}^{NH_2}_{S.NH_4}$ entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff und bildet gelbliche Nadeln oder Prismen.

Erhitzt man das Ammoniumsalz mit Aldehyd, so entsteht die Verbindung $H_2N.CS.S.N(CH_3.CH)_2 = C_5H_{10}S_2N_2$, Carbothialdin genannt, welche auch beim Vermengen von CS_2 mit alkoh. Aldehydammoniak gebildet wird. Sie bildet grosse glänzende Krystalle und zerfällt beim Kochen mit Säuren in NH_3, CS_2 und Aldehyd.

Die Ester der Dithiocarbaminsäure, **Dithiourethane** genannt, entstehen beim Erhitzen der Thiocyansäureester mit H_2S (vergl. Phenyldithiocarbaminsäure):

$$CN.S.C_2H_5 + H_2S = CS\langle{}^{NH_2}_{S.C_2H_5}.$$

Es sind krystallinische, in Alkohol und Aether lösliche Körper, die durch alkoh. Ammoniak in Rhodanammonium und Mercaptane gespalten werden. Der Aethylester schmilzt bei 41—42°, der Propylester bei 97°; beide krystallisiren in glänzenden Blättern.

Der Wasserstoff der Gruppe NH_2 kann in der Dithiocarbaminsäure durch Alkyle vertreten werden. Die Aminsalze dieser Verbindungen entstehen beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit primären und secundären Aminen in alkoholischer Lösung:

$$CS_2 + 2C_2H_5.NH_2 = CS\langle{}^{NH.C_2H_5}_{S(NH_3.C_2H_5)}.$$

Erwärmt man dieses Salz mit wässerigem Natron, so wird Aethylamin abgespalten und es entsteht das Natriumsalz der Aethyldithiocarbaminsäure $CS\langle{}^{NH.C_2H_5}_{SNa}$, aus welchem durch Salz-

säure die freie Aethyldithiocarbaminsäure $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.C_2H_5}{\diagdown SH}$ ausgeschieden wird, als ein krystallinisch erstarrendes Oel. Erhitzt man die Aminsalze der Aethyldithiocarbaminsäure auf 110°, so entstehen dialkylirte Thioharnstoffe (vgl. S. 394):

$$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.C_2H_5}{\diagdown S(NH_3.C_2H_5)} = \underset{\text{Diaethylthioharnstoff.}}{CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.C_2H_5}{\diagdown NH.C_2H_5}} + H_2S.$$

Erwärmt man die wässerige Lösung der mit primären Aminen gebildeten Salze mit Metallsalzen, wie $AgNO_3$, $FeCl_3$ oder $HgCl_2$, so werden Salze der Aethyldithiocarbaminsäure gefällt:

$$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.C_2H_5}{\diagdown S(NH_3.C_2H_5)} + AgNO_3 = CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.C_2H_5}{\diagdown SAg} + (NH_3.C_2H_5)NO_3,$$

welche beim Kochen mit Wasser die Senföle bilden (s. S. 301):

$$2CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.C_2H_5}{\diagdown SAg} = 2CS{:}N.C_2H_5 + Ag_2S + SH_2.$$

Die mit secundären Aminen gebildeten Salze geben keine Senföle (Ber. 8, 107).

Die einfach geschwefelte Carbaminsäure kann in ihren Estern, ähnlich wie die geschwefelte Kohlensäure (S. 379), in 2 isomeren Formen auftreten:

$$\underset{\text{Sulfcarbaminsäureester}}{CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown O.C_2H_5}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Thiocarbaminsäureester.*)}}{CO\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown S.C_2H_5}}$$

1) Die Ester der **Sulfcarbaminsäure**, auch Sulf- oder Thiourethane (und Xanthogenamide) genannt, entstehen durch Einwirkung von alkoh. Ammoniak auf die Xanthogensäureester (S. 378):

$$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup S.C_2H_5}{\diagdown O.C_2H_5} + NH_3 = CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown O.C_2H_5} + C_2H_5.SH.$$

Sie bilden krystallinische Körper, die beim Erhitzen sich in Mercaptane, Cyansäure und Cyanursäure zersetzen. Durch alkoh. Alkalien werden sie in Alkohole und Rhodansalze CNSK zerlegt.

Der Aethylester der Sulfcarbaminsäure ist in Wasser wenig löslich und schmilzt bei 38°. Der Methylester schmilzt bei 43°.

Die Ester von *alkylirten* Sulfcarbaminsäuren entstehen aus den Senfölen beim Erhitzen mit wasserfreien Alkoholen auf 110°:

$$CS{:}N.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.C_2H_5}{\diagdown O.C_2H_5}.$$

---

*) Isomer mit Sulf- und Thio-carbaminsäure ist die hypoth. Imidothiocarbonsäure $HN{:}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown SH}$, welche nur in ihren Phenylderivaten bekannt ist (siehe Phenylisothiourethan).

Sie bilden lauchartig riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche durch Alkalien oder Säuren in Alkohole, CO_2, H_2S und Alkylamine zerlegt werden.

Aethylsulfcarbaminsäure-aethylester $C_2H_5.NH.CS.O.C_2H_5$ siedet bei 204—208°. Allylsulfcarbaminsäure-aethylester $C_3H_5.NH.CS.O.C_2H_5$ aus Allylsenföl, siedet bei 210—215°.

2) Die Ester der **Thiocarbaminsäure** entstehen bei Einleiten von HCl in die Lösung von Rhodankalium (oder von Rhodanalkylen Ber. **14**, 1083) in Alkoholen (neben Estern der Sulfcarbaminsäure — Journ. pract. Chem. **16**, 358); ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf die Dithiokohlensäureester $CO(S.C_2H_5)_2$ und Chlorthioameisensäureester:

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown S.C_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown S.C_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Es sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körper, die sich beim Erhitzen zersetzen.

Der Methylester $NH_2.CO.S.CH_3$ schmilzt bei 95—98°. Der Aethylester bei 108° (102°).

Das Ammoniumsalz der Thiocarbaminsäure $CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown S.NH_4\end{matrix}$ entsteht beim Einleiten von Kohlenoxysulfid COS in alkoh. Ammoniak. Eine farblose Krystallmasse, die sich an der Luft unter Bildung von Schwefelammonium gelb färbt. Auf 130° erhitzt zerfällt es in H_2S und Harnstoff.

Carbamid, Harnstoff $CH_4N_2O = CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}.$

Der Harnstoff wurde 1773 im Harne entdeckt und zuerst 1828 durch Wöhler synthetisch dargestellt. Er findet sich in verschiedenen Säften der thierischen Organismen, namentlich im Harn der Säugethiere, der Vögel und einiger Reptilien. Künstlich entsteht er auf sehr verschiedene Weise: beim Verdunsten der wässerigen Lösung von isocyansaurem Ammonium, wobei eine Atomumlagerung stattfindet (Wöhler):

$$CO:N.NH_4 \quad \text{giebt} \quad CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix};$$

bei der Einwirkung von Ammoniak auf Carbonylchlorid oder Kohlensäureester:

$$COCl_2 + 2NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2HCl.$$

$$CO\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2C_2H_5.OH;$$

beim Erhitzen von carbaminsaurem oder thiocarbaminsaurem Ammonium auf 130—140°:

$$CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.NH_4\end{smallmatrix} = CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix} + H_2O;$$

beim Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd:

$$C_2O_2\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix} + HgO = CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix} + CO_2 + Hg.$$

Ferner entsteht Harnstoff durch Einwirkung der Alkalien auf Kreatin und Allantoïn; bei der Oxydation von Harnsäure, Guanin und Xanthin; bei der Einwirkung geringer Mengen von Säuren auf Cyanamid (vergl. S. 311):

$$CN.NH_2 + H_2O = CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}.$$

Darstellung aus Harn. Man verdampft Harn zu einem dünnen Syrup und fügt nach dem Erkalten concentrirte Salpetersäure (oder besser Oxalsäure) hinzu. Das ausgeschiedene braungefärbte salpetersaure Salz wird zur Reinigung wiederholt aus etwas verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt. Hierauf löst man das Salz in Wasser, erwärmt mit Baryumcarbonat, verdunstet das Filtrat zur Trockne und entzieht dem Rückstand den Harnstoff mittelst starkem Alkohol.

Synthetisch erhält man Harnstoff am besten aus cyansaurem Ammonium. Man verdampft ein Gemenge der wässerigen Lösungen von cyansaurem Kalium und Ammoniumsulfat (in aequivalenten Mengen); aus der concentrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten Kaliumsulfat. Dasselbe wird abfiltrirt, die Lösung verdampft und dem Rückstand der Harnstoff durch heissen Alkohol entzogen. Practisch empfiehlt sich folgendes Recept: 28 Th. wasserfreies gelbes Blutlaugensalz werden mit 14 Th. MnO_2 geschmolzen; die Schmelze wird in Wasser gelöst, $20^1/_2$ Th. Ammoniumsulfat hinzugefügt, zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt.

Am leichtesten gewinnt man Harnstoff durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Phenylcarbonat $CO(O.C_6H_5)_2$ (Ber. 17, 1286).

Der Harnstoff krystallisirt in langen rhombischen Prismen oder Nadeln und besitzt einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Er löst sich in 1 Th. kalten Wassers und in 5 Th. Alkohol; in Aether ist er fast unlöslich. Schmilzt bei 132° und zersetzt sich bei höherem Erhitzen in Ammoniak, Ammelid, Biuret und Cyanursäure. Beim Erhitzen mit Wasser über 100°, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt sich der Harnstoff in seine Componenten:

$$CO.N_2H_4 + H_2O = CO_2 + 2NH_3.$$

Durch salpetrige Säure wird Harnstoff ähnlich allen andern Amiden zerlegt:

$$CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

Aehnlich dem Glycocoll bildet der Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen krystallinische Verbindungen. Obgleich ein Diamid, vereinigt er sich doch nur mit 1 Aeq. der Säuren (eine Amidgruppe ist durch die Carbonylgruppe neutralisirt).

Das salpetersaure Salz $CH_4N_2O.HNO_3$ wird aus der wässerigen Lösung durch Salpetersäure gefällt; es krystallisirt in glänzenden Blättchen, die in Salpetersäure schwer löslich sind. Das HCl-Salz $CH_4N_2O.HCl$ entsteht beim Ueberleiten von trockenem HCl über Harnstoff als ein gelbes, erstarrendes Oel, das sich an der Luft zersetzt. Das oxalsaure Salz $(CH_4N_2O)_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$ wird durch Oxalsäure aus der wässerigen Lösung von Harnstoff in dünnen Blättchen gefällt, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Die Verbindung mit Quecksilberoxyd $CH_4N_2O.2HgO$ fällt als weisser Niederschlag nieder, wenn man zu der Lösung von Harnstoff Kalilauge und Quecksilbernitrat $Hg(NO_3)_2$ hinzufügt. Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag, der mit heissem Wasser gewaschen sich gelb färbt und in $CH_4N_2O.3HgO$ übergeht. Silberoxyd giebt mit Harnstoff eine krystallinische graue Verbindung $(CH_4N_2O)_2.3Ag_2O$.

Die Verbindung von Harnstoff mit Chlornatrium $CH_4N_2O.NaCl + H_2O$ wird beim Verdunsten der Lösung beider Körper in glänzenden Prismen erhalten. Verdampft man die Lösung von Harnstoff und Silbernitrat, so krystallisirt $CH_4N_2O.AgNO_3$ in grossen rhombischen Prismen aus.

Mercurinitrat fällt aus der wässerigen Lösung von Harnstoff Verbindungen, deren Zusammensetzung je nach der Concentration wechselt; es beruht hierauf ein Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung von Harnstoff.

Eine mit Harnstoff isomere Verbindung, **Isuret** HN:CH.NH.OH, entsteht durch directe Vereinigung von Hydroxylamin NH_3O mit CNH (s. S. 315).

Hydroxylharnstoff $CO\langle^{NH.OH}_{NH_2}$ entsteht beim Vermengen der wässerigen Lösung von salpetersaurem Hydroxylamin mit isocyansaurem Kalium. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird aus diesen Lösungen durch Aether in rhombischen Blättchen ausgeschieden, die bei 128—130° schmelzen.

Zusammengesetzte Harnstoffe.

Als zusammengesetzte Harnstoffe bezeichnet man Derivate des Harnstoffs, entstanden durch Ersetzung von Wasserstoff der Amidgruppen durch Alkohol- oder Säureradicale.

1) Die alkylirten Harnstoffe entstehen nach ähnlichen Reactionen wie der Harnstoff, wenn an Stelle von Ammoniak Aminbasen, oder von Cyansäure Isocyansäureester angewandt werden:

$$CO{:}NH + NH_2.C_2H_5 = CO\Big\langle\begin{matrix}NH.C_2H_5\\ NH_2\end{matrix}$$

Aethylharnstoff

$$CO{:}N.C_2H_5 + NH_2.CH_3 = CO\Big\langle\begin{matrix}NH.C_2H_5\\ NH.CH_3\end{matrix}$$

Methyl-aethylharnstoff

$$CO{:}N.C_2H_5 + NH(C_2H_5)_2 = CO\Big\langle\begin{matrix}NH.C_2H_5\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

Triaethylharnstoff.

In dieser Weise reagiren nur die primären und secundären, nicht aber die secundären Amine.

In ähnlicher Weise entstehen alkylirte Harnstoffe beim Erwärmen der Isocyansäureester mit Wasser, indem letztere zunächst in CO_2 und Amine zerlegt werden (s.S. 293), welche dann mit den Estern sich vereinigen:

$$CO{:}N.C_2H_5 + H_2O = NH_2.C_2H_5 + CO_2 \text{ und}$$

$$CO{:}N.C_2H_5 + NH_2.C_2H_5 = CO\Big\langle\begin{matrix}NH.C_2H_5\\ NH.C_2H_5\end{matrix}.$$

Ferner werden sie durch Einwirkung von $COCl_2$ auf die secundären Amine gebildet:

$$COCl_2 + 2NH(CH_3)_2 = CO\Big\langle\begin{matrix}N(CH_3)_2\\ N(CH_3)_2\end{matrix} + 2HCl.$$

Die alkylirten Harnstoffe sind in ihren Eigenschaften und Reactionen dem gew. Harnstoff ganz ähnlich, und verbinden sich meist mit 1 Aeq. der Säuren zu Salzen. Mit Ausnahme der tetraalkylirten, bilden sie feste krystallinische Körper. Die monoalkylirten werden beim Erhitzen in Cyansäure (oder Cyanursäure) und Amine zersetzt; die höher alkylirten destilliren unzersetzt. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen alle in CO_2 und Amine:

$$CO\Big\langle\begin{matrix}NH.CH_3\\ NH_2\end{matrix} + H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2.CH_3.$$

Aethylharnstoff $CO{<}^{NH.C_2H_5}_{NH_2}$ bildet grosse in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, die bei 92° schmelzen. Durch Salpetersäure wird er aus der wässerigen Lösung nicht gefällt.

α-Diaethylharnstoff $CO{<}^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5}$ krystallisirt in langen Prismen, schmilzt bei 112° und siedet unzersetzt bei 263°. Durch Einwirkung von salpetriger Säure (oder von NO_2K auf das schwefelsaure Salz) entsteht Nitrosodiaethylharnstoff $CO{<}^{NH.C_2H_5}_{N(NO).C_2H_5}$, ein gelbes Oel, das in der Kälte erstarrt und bei +5° schmilzt. Durch Reduction bildet er eine Amidoverbindung, welche in CO_2, Aethylamin und Aethylhydrazin gespalten wird (s. S. 159).

β-Diaethylharnstoff $CO{<}^{NH_2}_{N(C_2H_5)_2}$ entsteht durch Einwirkung von Cyansäure auf Diaethylamin.

Triaethylharnstoff $CO{<}^{NH.C_2H_5}_{N(C_2H_5)_2}$ schmilzt bei 63° und destillirt bei 223°; ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Tetraaethylharnstoff $CO{<}^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_2H_5)_2}$ entsteht beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Diaethylamin in Benzin:

$$COCl_2 + 2NH(C_2H_5)_2 = CO{<}^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_2H_5)_2} + 2HCl.$$

Eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 210—215° siedet; löst sich in Säuren und wird durch Alkalien wieder abgeschieden.

Diallylharnstoff $CO{<}^{NH.C_3H_5}_{NH.C_3H_5}$, Sinapolin, entsteht beim Erwärmen von Isocyansäure-allylester mit Wasser (vgl. S. 387):

$$2CO{:}N.C_3H_5 + H_2O = CO{<}^{NH.C_3H_5}_{NH.C_3H_5} + CO_2.$$

Ferner beim Erhitzen von Senföl mit Wasser und Bleioxyd; es bildet sich hierbei aus dem Senföl zunächst Diallylthioharnstoff, welcher durch Bleioxyd entschwefelt wird (S. 394). Der Diallylharnstoff krystallisirt in grossen, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 100°, ist in Wasser schwer löslich und reagirt alkalisch.

Allylharnstoff $CO{<}^{NH.C_3H_5}_{NH_2}$, aus Cyansäure-allylester und Ammoniak, ferner aus Allylaminsulfat und Kaliumcyanat, krystallisirt in schönen Prismen und schmilzt bei 85°.

Aethylendiharnstoff $\begin{matrix} CO{<}^{NH_2}_{NH\diagdown} \\ \qquad C_2H_4 \\ CO{<}^{NH\diagup}_{NH_2} \end{matrix}$ entsteht beim Erwärmen von HCl-Aethylendiamin mit cyansaurem Silber. Er ist in Alkohol

schwer löslich, leicht in heissem Wasser; schmilzt bei 192⁰ unter Zersetzung.

Auf ähnliche Weise entstehen auch aethylirte Aethylenharnstoffe:

$$CO\begin{matrix}\nearrow NH.C_2H_5\\ \searrow NH\searrow\end{matrix}\quad C_2H_4 \quad CO\begin{matrix}\nearrow NH\nearrow\\ \searrow NH.C_2H_5\end{matrix} \qquad\qquad CO\begin{matrix}\nearrow NH_2\\ \searrow N(C_2H_5)\searrow\end{matrix}\quad C_2H_4 \quad CO\begin{matrix}\nearrow N(C_2H_5)\nearrow\\ \searrow NH_2\end{matrix}$$

aus Cyansäureester und Aethylendiamin — aus Cyansäure und Diaethylaethylendiamin,

Derivate des Harnstoffs mit Aldehydradicalen entstehen durch Vereinigung von Harnstoff mit Aldehyden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser.

Aethylidenharnstoff $CO\begin{matrix}\nearrow NH\searrow\\ \searrow NH\nearrow\end{matrix}CH.CH_3$ ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 154⁰. **Chloralharnstoff** $CO(NH)_2:CH.CCl_3$ krystallisirt in Blättchen, die gegen 150⁰ unter Zersetzung schmelzen.

Beim Kochen mit Wasser zerfallen diese Verbindungen in Aldehyde und Harnstoff.

---

2) Derivate des Harnstoffs mit Säureradicalen, oder Ureïde.

Die Derivate der einbasischen Säuren entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Harnstoff; es gelingt jedoch so nur ein Säureradical einzuführen. Sie sind fest, zersetzen sich beim Erhitzen und vermögen mit Säuren keine Salze zu bilden. Durch Alkalien werden sie in ihre Componenten gespalten.

Acetylharnstoff $CO\begin{matrix}\nearrow NH.C_2H_3O\\ \searrow NH_2\end{matrix}$ ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich und krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, die bei 112⁰ schmelzen. Beim Erhitzen wird er in Acetamid und Isocyanursäure zerlegt. Chloracetylharnstoff $H_2N.CO.NH.CO.CH_2Cl$, aus Harnstoff und Chloracetylchlorid, krystallisirt in feinen Nadeln und zersetzt sich gegen 160⁰. Bromacetylharnstoff $H_2N.CO.NH.CO.CH_2Br$ bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln. Mit alkoh. Ammoniak erhitzt bildet er Hydantoïn (s. unten).

Diacetylharnstoff $CO\begin{matrix}\nearrow NH.C_2H_3O\\ \searrow NH.C_2H_3O\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Acetamid $NH_2.C_2H_3O$ und sublimirt unzersetzt in Nadeln.

Derivate des Harnstoffs mit zweiwerthigen Säuren:

Glycolylharnstoff $C_3H_4N_2O_2$, **Hydantoïn**, entsteht aus Bromacetylharnstoff beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak:

$$CO{<}^{NH.CO.CH_2Br}_{NH_2} = CO{<}^{NH.CO}_{NH.CH_2} + HBr;$$

ferner aus Allantoïn und aus Alloxansäure beim Erhitzen mit HJ-Säure. Er krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in Nadeln, die bei 216° schmelzen, und reagirt neutral. Beim Kochen mit Barytwasser wird er in Glycolursäure übergeführt:

$$\underset{\text{Glycolylharnstoff}}{CO{<}^{NH.CO}_{NH.CH_2}} + H_2O = \underset{\text{Glycolursäure.}}{CO{<}^{NH_2}_{NH.CH_2.CO.OH}}$$

Die **Glycolursäure** $C_3H_6N_2O_3$, **Hydantoïnsäure**, ursprünglich aus Harnsäurederivaten (Allantoïn, Glycoluril, Hydantoïn) erhalten, entsteht direct synthetisch beim Erhitzen von Harnstoff mit Glycocoll auf 120°:

$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + CH_2{<}^{NH_2}_{CO_2H} = CO{<}^{NH_2}_{NH.CH_2.CO_2H} + NH_3$$

und beim Erwärmen von schwefelsaurem Glycocoll mit isocyansaurem Kalium:

$$CO{:}NH + NH_2.CH_2.CO_2H = CO{<}^{NH_2}_{NH.CH_2.CO_2H}.$$

Die Hydantoïnsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in grossen rhombischen Prismen. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze meist leicht löslich sind. Mit HJ-Säure erhitzt zerfällt sie in CO_2, NH_3 und Glycocoll.

Methylhydantoïn $C_3H_3(CH_3)N_2O_2$, ursprünglich aus Kreatinin erhalten, ensteht synthetisch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Methylglycocoll (Sarkosin, S. 370):

$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + \begin{matrix} NH(CH_3).CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; CO_2H \end{matrix} = CO{<}^{N(CH_3).CH_2}_{NH\ \ .\ \ CO} + NH_3 + H_2O;$$

ferner aus Sarkosin mittelst Chlorcyan (Ber. 15, 211). Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, schmilzt bei 157° und sublimirt in glänzenden Nadeln. Beim Kochen mit Silber- und Quecksilberoxyd bildet es, durch Ersetzung des Wasserstoffs der Imidgruppe, Metallverbindungen.

Aethylhydantoïn $C_3H_3(C_2H_5)N_2O_2$, ähnlich dem Methylhydantoïn aus Harnstoff und Aethylglycocoll entstehend, krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt gegen 100° und sublimirt leicht.

α-Lactylharnstoff $C_4H_6N_2O_2$ entsteht neben Alanin (S. 371), wenn bei der Bereitung desselben aus Aldehydammoniak Cyankalium angewandt wird, das isocyansaures Kalium enthält, indem wahr-

scheinlich das zunächst entstehende Alanin (α-Amidopropionsäure) auf Cyansäure einwirkt (ähnlich der Bildung von Hydantoïnsäure):

$$CO{:}NH + \begin{matrix} NH_2.CH.CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} = CO\begin{matrix} \diagup NH.CH.CH_3 \\ \quad\quad | \\ \diagdown NH.CO \end{matrix} + H_2O$$

α-Amidopropionsäure Lactylharnstoff.

Er krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in grossen rhombischen Prismen, die an der Luft verwittern. Schmilzt bei 140—145° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Beim Kochen mit Barytwasser nimmt er Wasser auf und bildet α-Lactursäure $CO\begin{matrix} \diagup NH.CH(CH_3).CO_2H \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, die bei 155° schmilzt.

Acetonylharnstoff $C_5H_8N_2O_2 = CO\begin{matrix} \diagup NH_C(CH_3)_2 \\ \quad\quad | \\ \diagdown NH_CO \end{matrix}$, das Ureïd der α-Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2C(OH).CO_2H$, entsteht, ähnlich dem Lactylharnstoff, wenn man Aceton und Cyankalium (das isocyansaures Kalium enthält) mit rauchender Salzsäure erwärmt. Er ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei 175° und sublimirt in Nadeln. Mit rauchender Salzsäure auf 160° erhitzt, zerfällt er in α-Oxyisobuttersäure, NH_3 und CO_2. Beim Kochen mit Barytwasser geht der Acetonylharnstoff in die entsprechende Acetonylursäure $H_2N.CO.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$ über, die gegen 155—160° schmilzt.

Die Ureïde der zweibasischen Säuren und der Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$ werden bei den Harnsäurederivaten besprochen werden. Es seien hier noch die Ureïde der Kohlensäure — Allophansäure, Biuret und Carbonyldiharnstoff — angeführt.

Allophansäure $CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH.CO_2H \end{matrix}$ ist in freiem Zustande nicht beständig. Ihre Ester entstehen bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Harnstoff:

$$CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + CClO.O.C_2H_5 = CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + HCl;$$

ferner beim Einleiten von Cyansäure-Dämpfen in wasserfreie Alkohole: $2CO{:}NH + C_2H_5.OH = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$; es werden hierbei zunächst Carbaminsäureester gebildet (vgl. S. 381), welche dann mit einem zweiten Molecül der Cyansäure sich zu Allophansäureestern vereinigen. Sie sind krystallinisch, in Wasser schwer löslich und werden beim Erhitzen in Alkohole, NH_3 und Cyanursäure zersetzt. Durch Einwirkung von Alkalien oder Barytwasser entstehen aus ihnen allophansaure Salze, welche alkalisch reagiren und schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Scheidet

man aus ihnen mittelst Mineralsäuren die Allophansäure ab, so zerfällt sie sogleich in CO_2 und Harnstoff.

Allophansäure-aethylester $NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$ wird durch Einwirkung von Salzsäure auf die Lösung von Kaliumisocyanat in Alkohol gewonnen und krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 190—191° schmelzen. Der Propylester schmilzt gegen 155°.

Allophansäureamid $CO\langle^{NH_2}_{NH.CO.NH_2}$, **Biuret**, entsteht beim Erhitzen der Allophansäureester mit Ammoniak auf 100° und wird aus Harnstoff beim Erhitzen auf 150—160° gewonnen:

$$2\,CO\langle^{NH_2}_{NH_2} = CO\langle^{NH_2}_{NH.CO.NH_2} + NH_3.$$

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in Warzen und Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 190° und zersetzt sich weiter in NH_3 und Cyanursäure. Die mit Kalilauge versetzte wässerige Lösung wird durch Kupfersulfat violettroth gefärbt. Im HCl-Strom erhitzt zersetzt sich das Biuret in NH_3, CO_2, Cyanursäure, Harnstoff und Guanidin.

Carbonyldiharnstoff $C_3H_6N_4O_3$ entsteht aus Harnstoff beim Erhitzen mit $COCl_2$ auf 100°:

$$2\,CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + COCl_2 = CO\langle^{NH.CO.NH}_{NH_2\quad NH_2}\rangle CO + 2HCl.$$

Ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen wird es glatt in NH_3 und Cyanursäure zerlegt.

Sulfharnstoff $CS\langle^{NH_2}_{NH_2}$ *), **Thioharnstoff**, Sulfcarbamid, entsteht: beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170°, durch eine ähnliche Umlagerung wie Harnstoff (s. S. 384):

$$CS{:}N.NH_4 \text{ giebt } CS\langle^{NH_2}_{NH_2};$$

ferner durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (bei Gegenwart einer geringen Menge von Ammoniak) oder von Rhodanammonium auf Cyanamid:

$$CN.NH_2 + SH_2 = CS\langle^{NH_2}_{NH_2}.$$

---

*) Isomer mit Thioharnstoff ist der hypoth. Isothioharnstoff oder die Imidocarbaminthiosäure $HN{=}C\langle^{NH_2}_{SH}$, welche nur in ihren Derivaten bekannt ist (s. S. 395 und Phenylisothioharnstoff).

Zur Darstellung erhitzt man trockenes Rhodanammonium während einiger Stunden auf 180⁰. Die Masse wird dann mit dem gleichen Gewicht warmen Wassers behandelt und die filtrirte Lösung krystallisirt (Ann. **179**, 113).

Der Sulfharnstoff krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln oder in dicken rhombischen Prismen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und zeigt einen bitteren Geschmack und neutrale Reaction. Er schmilzt bei 149⁰ und zersetzt sich bei höherem Erhitzen. Mit Wasser auf 140⁰ erhitzt, geht er wieder in Schwefelcyanammonium über. Beim Kochen mit Alkalien, mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt er sich nach der Gleichung:

$$CSN_2H_4 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3 + H_2S.$$

Durch salpetrige Säure wird Stickstoff ausgeschieden. Durch Einwirkung von Silber-, Quecksilber- oder Bleioxyd und Wasser geht er bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanamid CN_2H_2 über; beim Kochen in Dicyandiamid (S. 312).

Schwefelharnstoff bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze. Das salpetersaure Salz $CSN_2H_4.HNO_3$ bildet grosse Krystalle. Goldchlorid und Platinchlorid fällen aus der concentrirten Lösung rothe Doppelverbindungen. Silbernitrat fällt $(CSN_2H_4)_2.Ag_2O + 4H_2O$, Mercurinitrat fällt $(CSN_2H_4)_2.3HgO + 3H_2O$ (v. Ber. **17**, 297).

Zusammengesetzte Sulfharnstoffe, in denen Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, entstehen:

1) Beim Erwärmen der Senföle (S. 302) mit Aminbasen:

$$CS{:}N.C_2H_5 + NH_3 = CS\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown NH_2.\end{smallmatrix}$$

Aethylsulfharnstoff.

$$CS{:}N.C_2H_5 + NH_2.CH_3 + CS\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown NH.CH_3\end{smallmatrix}$$

Aethyl-methylsulfharnstoff.

2) Beim Erhitzen der Aminsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren (s. S. 383):

$$CS\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown S.(NH_3.C_2H_5)\end{smallmatrix} = CS\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown NH.C_2H_5\end{smallmatrix} + H_2S.$$

Bei der Destillation mit P_2O_5 oder beim Erhitzen in HCl-Gas werden die Sulfharnstoffe wieder in Amine und Senföle gespalten:

$$CS\begin{smallmatrix}\diagup NH(C_2H_5)\\ \diagdown NH(C_2H_5)\end{smallmatrix} = CS{:}N.C_2H_5 + NH_2.C_2H_5.$$

Aethylsulfharnstoff $CS\langle^{NH.C_2H_5}_{NH_2}$ krystallisirt in Nadeln, die bei 106° schmelzen.

Diaethylsulfharnstoff $CS\langle^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5}$ bildet grosse in Wasser schwer lösliche Krystalle und schmilzt bei 77°.

Methyl-aethylsulfharnstoff $CS\langle^{NH.CH_3}_{NH.C_2H_5}$, aus Aethylsenföl und Methylamin, schmilzt bei 54°.

Erhitzt man die alkylirten Sulfharnstoffe mit Wasser und Quecksilberoxyd, so wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt. Diejenigen, welche zwei Alkyle enthalten, geben hierbei die entsprechenden Harnstoffe:

$$CS\langle^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + HgO = CO\langle^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + HgS,$$

während die Monoderivate durch weitere Abspaltung von SH_2 in alkylirte Cyanamide (resp. Melamine) übergehen (vgl. S. 312):

$$CS\langle^{NH.C_2H_5}_{NH_2} = N{:}C.NH.C_2H_5 + SH_2.$$

Erwärmt man die dialkylirten Sulfharnstoffe mit Quecksilberoxyd und Aminen, so wird Sauerstoff durch die Imidgruppe NH ausgetauscht und es entstehen Guanidinderivate (vgl. S. 316):

$$CS\langle^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + NH_2.C_2H_5 + HgO = C\begin{cases} NH.C_2H_5 \\ =N.C_2H_5 \\ NH.C_2H_5 \end{cases} + HgS + H_2O.$$

Allylsulfharnstoff $CS\langle^{NH.C_3H_5}_{NH_2}$, **Thiosinamin**, entsteht durch Vereinigung von Allylsenföl mit Ammoniak:

$$CS{:}N.C_3H_5 + NH_3 = CS\langle^{NH.C_3H_5}_{NH_2}.$$

Er krystallisirt in glänzenden Prismen, schmeckt bitter, schmilzt bei 74° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet er sauer reagirende Salze, die durch Wasser zersetzt werden. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder Bleihydrat entsteht Allylcyanamid, welches weiter in Triallylmelamin (Sinnamin) übergeht (vgl. S. 312).

Als Säurederivate des Sulfoharnstoffs wurden Acetylsulfharnstoff und Thiohydantoïn aufgefasst:

Acetylsulfharnstoff $CS\langle^{NH_2}_{NH.C_2H_3O}$ oder $HN{=}C\langle^{NH_2}_{S.C_2H_3O}$ entsteht, analog der Bildung des Acetylharnstoffs, aus Thioharnstoff beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, während seine Bildung aus Cyanamid (Carbodiimid, S. 311) und Thioessigsäure für die zweite Formel spricht:

$$CN.NH_2 + C_2H_3O.SH = HN{=}C\begin{cases}NH_2\\ S.C_2H_3O.\end{cases}$$

Er krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen, die bei 165⁰ schmelzen.

Das sog. **Thio- und Sulfhydantoïn** $C_3H_4N_2SO$ ist nicht nach der dem Hydantoïn (S. 389) entsprechenden Formel 1, sondern nach der Formel 2 constituirt:

$$1)\ CS\begin{cases}NH.CO\\ NH.CH_2\end{cases} \qquad 2)\ HN{:}C\begin{cases}NH.CO\\ S\text{—}CH_2\end{cases}\ {}^{*})$$

Glycolylsulfharnstoff — Glycolyl-isothioharnstoff,

mit einer den Isothioamiden (S. 262) und den Phenylisothiourethanen (S. 383) analogen Atomgruppirung (vgl. Ann. 207, 121).

Es entsteht aus Sulfharnstoff bei der Einwirkung von Chloressigsäure und von Chloressigsäureamid; ferner (analog der Bildung des Acetylsulfharnstoffs) beim Verdunsten der wässerigen Lösung von Cyanamid und Thioglycolsäure (S. 350), indem die zunächst gebildete Thiohydantoïnsäure (s. unten) Wasser abspaltet:

$$CN.NH_2 + CH_2\begin{cases}SH\\ CO_2H\end{cases} = HN{:}C\begin{cases}NH.CO\\ S\text{—}CH_2\end{cases} + H_2O.$$

Das Thiohydantoïn krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und zersetzt sich gegen 200⁰. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Thioglycolsäure und Dicyandiamid. Beim Kochen mit Blei- oder Quecksilberoxyd und Wasser wird es, unähnlich den Thioharnstoffen, nicht entschwefelt. Beim Kochen mit Säuren wird es unter Abspaltung von NH_3 in sog. Senfölessigsäure

$$CH_2\begin{cases}N{:}CS\\ CO_2H\end{cases} \quad \text{oder} \quad CO\begin{cases}NH.CO\\ S\text{—}CH_2\end{cases}$$

übergeführt (Ann. 207, 131).

Die sogenannte Thiohydantoïnsäure $C_3H_6N_2SO_2 = HN{:}C\begin{cases}NH_2\\ S.CH_2.CO_2H\end{cases}$, welche zum Thiohydantoïn in ähnlicher Beziehung steht, wie die Hydantoïnsäure zum Hydantoïn (S. 390), entsteht beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Chloressigsäure-natrium und bildet ein in Wasser schwer lösliches Krystallpulver. Aehnlich den Amidosäuren reagirt sie neutral, löst sich aber in Alkalien und Säuren unter Bildung von Salzen. Beim Erwärmen mit Salzsäure geht sie in Thiohydantoïn über.

---

*) Wahre Sulfhydantoïne (nach der Formel 1 constituirt) sind in der Benzolklasse dargestellt worden (s. Phenylsulfhydantoïn und Ber. 17, 425).

Guanidinderivate.

Aehnlich wie der Harnstoff vermag auch das Guanidin Säurederivate zu bilden (v. S. 316), deren indessen nur wenige bekannt sind. Es gehören zu ihnen die ihrer physiologischen Bedeutung wegen wichtigen Körper Kreatin und Kreatinin, welche vom Glycocyamin deriviren.

Glycocyamin $C_3H_7N_3O_2$, Guanidinessigsäure, entsteht durch directe Vereinigung von Glycocoll mit Cyanamid:

$$\underset{\text{Cyanamid}}{C\begin{array}{l}\diagup\!\!\!=NH\\ \diagdown\!\!\!=NH\end{array}} + \underset{\text{Glycocoll}}{CH_2\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ \diagdown CO_2H\end{array}} = \underset{\text{Glycocyamin}}{C\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ =NH\\ \diagdown NH-CH_2-CO_2H\end{array}};$$

beim Mischen der wässerigen Lösungen scheidet es sich nach einiger Zeit in körnigen Krystallen aus. Es löst sich in 120 Theilen kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Mit Säuren und Basen bildet es krystallinische Verbindungen. Beim Kochen mit Wasser und Bleihyperoxyd, oder mit verdünnter Schwefelsäure, zerfällt es in Guanidin, Oxalsäure und Kohlensäure.

Die dem Glycocyamin homologe β-Guanidinpropionsäure $C_4H_9N_3O_2$ (Alakreatin $CN_3H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$) entsteht in ähnlicher Weise aus Cyanamid und β-Amidopropionsäure; Krystalle, die sich gegen 205° zersetzen. Die isomere α-Guanidinpropionsäure schmilzt gegen 180°.

Glycocyamidin $C_3H_5N_3O$, Glycolylguanidin, steht zum Glycocyamin in derselben Beziehung wie Hydantoïn zur Hydantoïnsäure (S. 390). Seine HCl-Verbindung entsteht beim Erhitzen von HCl-Glycocyamin auf 160°:

$$C\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ =NH\\ \diagdown NH-CH_2-CO_2H\end{array} = C\begin{array}{l}\diagup NH-CO\\ =NH \quad\;\; |\\ \diagdown NH-CH_2\end{array} + H_2O.$$

Das freie Glycocyamidin krystallisirt in zerfliesslichen Blättchen und bildet eine alkalisch reagirende Base. Sein HCl-Salz wird durch $PtCl_4$ gefällt.

Methylderivate des Glycocyamins und Glycocyamidins sind das Kreatin und das Kreatinin:

$$\underset{\text{Kreatin}}{NH=C\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ \diagdown N(CH_3)-CH_2-CO_2H\end{array}} \qquad \underset{\text{Kreatinin.}}{NH=C\begin{array}{l}\diagup NH\text{———}CO\\ \diagdown N(CH_3)-CH_2\end{array}}$$

Kreatin $C_4H_9N_3O_2$, Methylglycocyamin, findet sich im Thierorganismus, namentlich im Muskelsafte. Künstlich erhält man es, ähnlich dem Glycocyamin, durch Vereinigung von Sarkosin (Methylglycocoll) mit Cyanamid:

$$C\begin{smallmatrix}\nearrow NH \\ \searrow NH\end{smallmatrix} + \begin{matrix}NH.CH_3 \\ | \\ CH_2\text{-}CO_2H\end{matrix} = NH{=}C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow N(CH_3)\text{-}CH_2.CO_2H.\end{smallmatrix}$$

Zur Gewinnung von Kreatin extrahirt man fein zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser, kocht den Auszug auf, um das Albumin zu coaguliren, fällt aus dem Filtrat Phosphorsäure mittelst Barytwasser und dampft die Lösung zur Krystallisation ein.

Das Kreatin krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in glänzenden Prismen, die bei 100^0 das Krystallwasser verlieren. Es reagirt neutral, schmeckt schwach bitter und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; in Alkohol ist es sehr schwer löslich. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

Beim Erwärmen mit Säuren geht es unter Ausscheidung von Wasser in Kreatinin über (siehe oben). Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:

$$NH{:}C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow N(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CO_2H\end{smallmatrix} + H_2O = CO\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2\end{smallmatrix} + \begin{matrix}NH(CH_3) \\ | \\ CH_2.CO_2H\end{matrix}.$$

Zugleich entsteht hierbei unter Entwickelung von Ammoniak Methylhydantoïn (v. S. 390). Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt das Kreatin in Methylguanidin und Oxalsäure. Beim Glühen mit Natronkalk entweicht Ammoniak und Methylamin.

Kreatinin $C_4H_7N_3O$, Methylglycocyamidin, findet sich fast stets im Harn (gegen 0,25 %) und entsteht leicht aus Kreatin, beim Eindampfen der wässerigen Lösung, namentlich bei Gegenwart von Säuren. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als Kreatin. Es ist eine starke Base, welche Ammoniak aus Ammoniumsalzen ausscheidet, und mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. Auch mit einigen Salzen geht es Verbindungen ein. Besonders charakteristisch ist die Verbindung mit Zinkchlorid $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$, welche aus Kreatininlösungen durch Zinkchlorid als schwerlösliches krystallinisches Pulver gefällt wird.

Durch Einwirkung von Basen geht das Kreatinin unter Wasseraufnahme leicht wieder in Kreatin über. Beim Kochen

mit Barytwasser zerfällt es in Methylhydantoïn und Ammoniak:

$$NH{:}C\begin{array}{l}\diagup NH\text{——}CO\\ \diagdown N(CH_3)\text{—}CH_2\end{array} + H_2O = CO\begin{array}{l}\diagup NH\text{——}CO\\ \diagdown N(CH_3)\text{—}CH_2\end{array} + NH_3.$$

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt es, gleich dem Kreatin, in Methylguanidin und Oxalsäure.

Erhitzt man Kreatinin mit alkoholischem Aethyljodid, so entsteht das Ammoniumjodid des Aethylkreatinins $C_4H_7(C_2H_5)N_3O.J$, welches durch Silberoxyd in die Ammoniumbase $C_4H_7(C_2H_5)N_3O.OH$ übergeführt wird.

Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	=	$(CO_2H)_2$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	=	$CH_2(CO_2H)_2$
Bernsteinsäuren	$C_4H_6O_4$	=	$C_2H_4(CO_2H)_2$
Pyroweinsäuren	$C_5H_8O_4$	=	$C_3H_6(CO_2H)_2$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	=	$C_4H_8(CO_2H)_2$ etc.

Die Säuren dieser Reihe enthalten zwei Carboxylgruppen und sind daher zweibasisch. Sie entstehen nach ganz ähnlichen Methoden wie die einbasischen Säuren, durch Wiederholung der Bildung einer Carboxylgruppe.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen sind folgende:

1) Oxydation solcher zweiwerthiger Oxyfettsäuren, in denen das Hydroxyl an CH_2 gebunden ist:

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{array}{l}CH_2.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}} + O_2 = \underset{\text{Oxalsaure.}}{\begin{array}{l}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}} + H_2O$$

2) Oxydation der entsprechenden zweiwerthigen Alkohole:

$$\underset{\text{Glycol}}{\begin{array}{l}CH_2.OH\\ |\\ CH_2.OH\end{array}} + 2O_2 = \underset{\text{Oxalsäure.}}{\begin{array}{l}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}} + 2H_2O$$

3) Ueberführung der monohalogensubstituirten Fettsäuren in Cyanderivate und Kochen der letzteren mit Alkalien oder Säuren (vergl. S. 208 und 265):

$$\underset{\text{Cyanessigsäure}}{\begin{array}{l}CH_2.CN\\ |\\ CO_2H\end{array}} + 2H_2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{CH_2\begin{array}{l}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{array}} + NH_3$$

4) Ueberführung der Halogenadditionsproducte der Alkylene C_nH_{2n} in Cyanide und Verseifung der letzteren:

$$\begin{array}{l}CH_2.CN\\ |\\ CH_2.CN\end{array} + 4H_2O = \begin{array}{l}CH_2.CO_2H\\ |\\ CH_2.CO_2H\end{array} + 2NH_3.$$

Es gelingt nur diejenigen Halogenproducte in Dicyanide überzuführen, in welchen die Halogene an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind.

5) Eine sehr allgemeine Methode zur Synthese der zweibasischen Säuren beruht auf einer Umwandlung der Acetessigsäureester. Man führt in dieselben Säurereste ein und zersetzt die so entstandenen Verbindungen mit conc. Alkalilösung (vergl. S. 277). So entsteht aus dem Acetmalonsäureester Malonsäure:

$$CH_3.CO.CH\begin{array}{l}\diagup CO_2.C_2H_5\\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{array} \text{ giebt } CH_2\begin{array}{l}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{array};$$

aus dem Acetbernsteinsäureester Bernsteinsäure:

$$CH_3.CO.CH\begin{array}{l}\diagup CH_2.CO_2.C_2H_5\\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{array} \text{ giebt } \begin{array}{l}CH_2.CO_2H\\ |\\ CH_2.CO_2H\end{array}.$$

6) In ganz ähnlicher Weise wie aus den Acetessigsäureestern können höhere zweibasische Säuren auch aus Malonsäureestern $CH_2(CO_2R)_2$ dargestellt werden. In letzteren wird ein H-Atom der Gruppe CH_2 bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat durch Natrium ersetzt und dann, bei der Einwirkung von Alkyljodiden, durch Alkyle vertreten:

$$\underset{\text{Natrium-malonsäureester}}{CHNa\begin{array}{l}\diagup CO_2.R\\ \diagdown CO_2.R\end{array}} \text{ giebt } \underset{\text{Methylmalonsäure- oder Isobernsteinsäureester.}}{CH(CH_3)\begin{array}{l}\diagup CO_2R\\ \diagdown CO_2R\end{array}} \text{ etc.}$$

In diesen monoalkylirten Malonsäureestern kann dann auch das zweite H-Atom durch Natrium und Alkyle ersetzt werden:

$$CNa(CH_3)\begin{array}{l}\diagup CO_2R\\ \diagdown CO_2R\end{array} \text{ giebt } \underset{\text{Dimethylmalonsäureester.}}{\begin{array}{l}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{array}C\begin{array}{l}\diagup CO_2R\\ \diagdown CO_2R\end{array}} \text{ etc.}$$

Durch Verseifen der Ester mittelst Alkalien gewinnt man die freien Säuren.

Zur Ausführung dieser Synthesen mengt man den Malonsäureester mit der Lösung einer theoretischen Menge Natrium in abso-

lutem Alkohol (10 Vol.), fügt das Alkyljodid hinzu und erwärmt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Nach Verdunsten des überschüssigen Alkohols fällt man den Ester mit Wasser (zur Darstellung der Dialkylderivate fügt man sogleich 2 Aeq. Natriumalkoholat und Alkyljodid hinzu, Ann. **204**, 129). In gleicher Weise können durch Einführung von Säureestern (mittelst Chloressigsäureester etc.) auch Tri- und Polycarbonsäuren gewonnen werden (vgl. S. 272 u. Ber. **15**, 1109).

Ferner entstehen die zweibasischen Säuren durch Oxydation der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und der Säuren der Oelsäurereihe, wie auch der Fette mittelst Salpetersäure. Auch einige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind durch Oxydation mittelst übermangansaurem Kali in zweibasische Säuren übergeführt worden.

Die Säuren dieser Reihe sind feste, krystallisirbare, meist nicht unzersetzt flüchtige Körper, welche in Wasser meist leicht löslich sind und stark sauer reagiren. Die Schmelzpuncte der normalen Dicarbonsäuren zeigen eine ähnliche Regelmässigkeit wie die der normalen Fettsäuren (s. S. 213), indem die Glieder mit einer geraden Zahl von C-Atomen höher schmelzen, als die mit ungerader Zahl (Ber. **10**, 1286).

Beim höheren Erhitzen spalten diejenigen Säuren, welche Anhydride zu geben vermögen (s. unten), direct Wasser ab unter Bildung der letzteren; andere, *welche beide CO_2H-Gruppen an ein C-Atom gebunden enthalten*, zerfallen mehr oder weniger leicht in CO_2 und einbasische Fettsäuren (s. S. 209). So entsteht aus Oxalsäure Ameisensäure, aus Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ Essigsäure, aus Isobernsteinsäure $CH_3.CH(CO_2H)_2$ Propionsäure etc.

Da sie zwei Carboxyle enthalten, so sind sie zweibasische Säuren und bilden neutrale und saure Salze, ferner neutrale und saure Ester oder Aethersäuren (ähnlich der Schwefelsäure):

$$C_2H_4{<}^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2.C_2H_5} \qquad\qquad C_2H_4{<}^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2H}$$

Neutraler Ester — Primärer Ester.

Die neutralen Ester werden am besten erhalten, indem man die Säure in einem Alkohol löst und Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen einleitet; beim Verdünnen mit Wasser fällt

dann der Ester aus und kann durch Destillation oder Krystallisation gereinigt werden.

Ueber die Esterbildung der zweibasischen Säuren (v. S. 254) s. Ber. 14, 2630.

Die Anhydridbildung erfolgt bei den Dicarbonsäuren stets innerhalb *eines* Molecüls und führt so zur Entstehung von *inneren* Anhydriden; äussere, durch Zusammentritt von 2 Molecülen derivirende Anhydride, wie bei den Oxysäuren (v. S. 346), sind nicht bekannt. Man gewinnt die Anhydride entweder durch Erhitzen der Säuren (s. oben) oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid (1 Mol.):

$$C_2H_4{<}^{CO.OH}_{CO.OH} + PCl_5 = C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + PCl_3O + 2HCl$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid.

In vielen Fällen eignet sich zur Darstellung der Anhydride besser die analoge Einwirkung von Chloriden der Fettsäuren, wie Acetylchlorid, auf die freien Säuren oder ihre Silbersalze (Ber. 10, 1881 u. 13, 1844):

$$C_2H_4{<}^{CO.OH}_{CO.OH} + C_2H_3OCl = C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + C_2H_3O.OH + HCl.$$

Es ist sehr bemerkenswerth, dass aus der Oxalsäure $C_2O_4H_2$, der Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$, der Isobernsteinsäure $CH_3.CH(CO_2H)_2$ etc. keine Anhydride dargestellt werden konnten, während die Bernsteinsäure, die gew. Brenzweinsäure, die normale Brenzweinsäure, ferner die Maleïnsäure und die Phtalsäure Anhydride zu bilden vermögen. Es scheint, dass die Anhydridbildung bei den Dicarbonsäuren (ähnlich wie bei den Oxysäuren — s. S. 347) erst bei einer Kette von 4 und 5 C-Atomen möglich ist.

Die Anhydride der Dicarbonsäuren sind in ihren Eigenschaften und Umwandlungen denen der Fettsäuren ganz ähnlich; sie lösen sich allmählich in Wasser, leichter beim Erhitzen, unter Rückbildung der Säuren.

Lässt man auf die Dicarbonsäuren 2 Mol. PCl_5 einwirken, so entstehen aus den zunächst gebildeten Anhydriden Chloranhydride der Säuren:

$$C_2H_4{<}^{CO.OH}_{CO.OH} + 2PCl_5 = C_2H_4{<}^{COCl}_{COCl} + 2PCl_3O + 2HCl,$$

welche den einwerthigen Säurechloriden sich ganz analog verhalten.

Die mit den zwei Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Reste bezeichnet man als Radicale der Dicarbonsäuren, z. B. C_2O_2 als Oxalyl, $CH_2(CO)_2$ als Malonyl, $C_2H_4(CO)_2$ als Succinyl.

Die Amidderivate der zweibasischen Säuren sind in ihren Eigenschaften und Bildungsweisen den Amiden der einbasischen Säuren ganz ähnlich (vergl. S. 269). Entsprechend den zwei Carboxylgruppen existiren saure Amide oder Aminsäuren und die eigentlichen Diamide:

$$C_2H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.OH\end{matrix} \qquad C_2H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$$

Succinaminsäure — Succinamid.

Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen in einem Molecül Ammoniak durch die zweiwerthigen Säureradicale deriviren die Imide (Ann. 215, 172), wie

$$C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$$ Succinimid.

Man kann diese Amidderivate auch von den primären und neutralen Ammoniumsalzen durch Entziehung von Wasser ableiten:

Saures Ammoniumsalz	— H_2O	giebt	Aminsäure
„ „	— $2H_2O$	„	Imid
Neutrales Ammoniumsalz	— $2H_2O$	„	Amid.

Entzieht man dem neutralen Salz 4 Mol. H_2O, so entstehen Säurenitrile oder Cyanide der zweiwerthigen Alkoholradicale (vergl. S. 304):

$$C_2H_4<\begin{matrix}CO.O.NH_4\\CO.O.NH_4\end{matrix} \qquad C_2H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix} \qquad C_2H_4<\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}$$

Ammoniumsalz — Amid — Nitril.

Die möglichen Isomerien der zweibasischen Säuren entsprechen den Isomerien der zweiwerthigen Kohlenwasserstoffgruppen C_nH_{2n}; die zwei Carboxylgruppen können an zwei verschiedene, wie auch an ein einziges Kohlenstoffatom gebunden sein. Von den beiden ersten Gliedern der Reihe

$$\begin{matrix}CO_2H\\|\\CO_2H\end{matrix} \quad \text{und} \quad CH_2<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

Oxalsäure — Malonsäure

sind keine Isomeren möglich. Für das dritte Glied $C_2H_4<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ existiren zwei Structurfälle:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array} \quad \text{und} \quad CH_3.CH\begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$$

Aethylendicarbonsäure Bernsteinsäure — Aethylidendicarbonsäure Isobernsteinsäure.

Von der Formel $C_8H_6\begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$ sind 4 Isomere möglich, u. s. w. Sehr zweckmässig leitet man die Benennung vieler Säuren, ihrer Synthese entsprechend, von der Malonsäure ab (S. 399).

---

1) **Oxalsäure** $C_2O_4H_2$ (*Acidum oxalicum*) findet sich in vielen Pflanzen, namentlich als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten; das Calciumsalz kommt häufig krystallisirt in den Pflanzenzellen vor. Ferner bildet das Calciumsalz den Hauptbestandtheil einiger Blasensteine. Künstlich entsteht die Oxalsäure aus vielen Kohlenstoffverbindungen durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Alkalien. Synthetisch wird sie gebildet: beim raschen Erhitzen von ameisensaurem Natrium über 440°:

$$\begin{array}{l} CHO.ONa \\ CHO.ONa \end{array} = \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CO.ONa \end{array} + H_2;$$

durch Oxydation von Ameisensäure mit Salpetersäure (Ber. 17, 9); bei der Zusammensetzung von Dicyan mit Wasser (vgl. S. 285):

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CN \end{array} + 4H_2O = \begin{array}{l} CO.O.NH_4 \\ | \\ CO.O.NH_4 \end{array};$$

beim Ueberleiten von Kohlendioxyd über metallisches Natrium bei 350—360°:

$$2CO_2 + Na_2 = C_2O_4Na_2.$$

Früher wurde die Oxalsäure aus den Oxalisarten gewonnen, oder durch Oxydation von Zucker mittelst Salpetersäure dargestellt. Gegenwärtig bereitet man sie fabrikmässig durch Schmelzen von Sägespähnen (Cellulose) mit einem Gemenge von KOH und NaOH (in gleichen Theilen) in eisernen Pfannen bei 200—220°. Die braune Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und mit Kalk gekocht; das ausgeschiedene oxalsaure Calcium dann mit Schwefelsäure zerlegt, und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Die leichte Entstehung von Natriumoxalat aus Natriumformiat (s. oben) und die des letzteren aus CO und NaOH (S. 214) scheint auch die technische Darstellung von Oxalsäure nach diesen Reactionen zu ermöglichen (Ber. 15, 1508).

Die Oxalsäure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser $C_2H_2O_4 + 2H_2O = C_2(OH)_6$ in feinen durchsichtigen monoklinen Prismen, welche in trockener Luft schon bei 20° verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Sie löst sich in 9 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° sublimirt die wasserfreie Oxalsäure unzersetzt; beim raschen Erhitzen zerfällt sie in Ameisensäure und Kohlendioxyd:

$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2.$$

Mit Alkalien oder Natronkalk geschmolzen zerfällt die Oxalsäure in Carbonat und Wasserstoff (v. S. 216):

$$C_2O_4K_2 + 2KOH = 2CO_3K_2 + H_2.$$

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird sie in Glycolsäure übergeführt.

Die Salze der Oxalsäure sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser nahezu unlöslich.

Das neutrale Kaliumsalz $C_2O_4K_2 + H_2O$ ist leicht löslich in Wasser und verliert das Krystallwasser erst bei 180°. Das saure Salz C_2O_4HK ist schwerer löslich und findet sich in den Pflanzensäften (der Oxalis- und Rumexarten). Ein sog. übersaures Salz $C_2O_4HK, C_2O_4H_2 + 2H_2O$ bildet trikline Krystalle, die in 20 Th. Wasser von 20° löslich sind. Das gewöhnliche Kleesalz des Handels besteht meist aus einem Gemenge des sauren und übersauren Salzes.

Das neutrale Ammoniumsalz $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ bildet glänzende rhombische Prismen und löst sich leicht in Wasser. Beim Erhitzen verwandelt es sich in Oxamid, welches weiter in C_2N_2, CO_2, CO und NH_3 zerfällt. Das saure Ammoniumsalz $C_2O_4H(NH_4)$ giebt beim Erhitzen Oxaminsäure. Das Calciumsalz $C_2O_4Ca + H_2O$ findet sich in Pflanzenzellen krystallisirt vor und wird aus warmen Lösungen der Calciumsalze durch oxalsaure Alkalien als weisses krystallinisches Pulver (in Quadratoctaëdern) gefällt; aus sehr verdünnten Lösungen wird in der Kälte auch ein Ca-Salz mit $3H_2O$ abgeschieden. In Wasser und Essigsäure ist das Calciumsalz unlöslich, löslich aber in Mineralsäuren. Bei 200° verliert es das Krystallwasser. Das Silbersalz $C_2O_4Ag_2$ explodirt bei raschem Erhitzen.

Ester der Oxalsäure.

Oxalsäure-methylester $C_2O_2(O.CH_3)_2$ wird durch Destillation von Oxalsäure (1 Th.) oder oxalsaurem Kalium (2 Th.) mit Methylalkohol (1 Th.) und Schwefelsäure (1 Th.), oder durch Kochen von wasserfreier Oxalsäure mit Methylalkohol gewonnen. Er bildet grosse rhombische Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Besitzt einen aromatischen Geruch, schmilzt bei 51° und destillirt bei 163°. Durch Wasser, namentlich beim Kochen, wird er in Oxalsäure und Methylalkohol zersetzt. Der saure Ester $C_2O_2{<}{}^{O.CH_3}_{OH}$ ist sehr unbeständig und findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des neutralen Esters.

Oxalsäure-aethylester $C_2O_2(O.C_2H_5)_2$ ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,0793 bei 20°, die bei 186° siedet. Er ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich damit allmählich in Oxalsäure und Aethylalkohol. Er entsteht durch Destillation gleicher Theile von Kleesalz, Alkohol und Schwefelsäure. Leichter gewinnt man ihn auf folgende Weise. Man löst auf dem Wasserbade entwässerte Oxalsäure (3 Th.) in absolutem Alkohol (2 Th.), bringt die Lösung in eine tubulirte Retorte und erhitzt auf 100°. Hierauf leitet man unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 130° den Dampf von noch 2 Th. absol. Alkohol in die Flüssigkeit ein; Wasser und Alkohol destilliren ab. Aus dem Rückstand scheidet man durch fractionirte Destillation den Oxalsäureester ab.

Mit wässerigem Ammoniak geschüttelt bildet er Oxamid und Alkohol; mit trockenem NH_3 entsteht Oxaminsäureester. Fügt man zu der Lösung von Oxalsäureester in abs. Alkohol alkoh. Kalilösung, so fällt das Kaliumsalz der Aethyloxalsäure $C_2O_2{<}{}^{O.C_2H_5}_{OK}$ gemengt mit Kaliumoxalat $C_2O_4K_2$ aus; durch Lösen in abs. Alkohol kann es von letzterem getrennt werden. Es entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Monochloressigsäureester mit Kaliumnitrit und bildet ein krystallinisches Pulver, das sich über 140° zersetzt. Die freie Aethyloxalsäure entsteht beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit absol. Alkohol und destillirt unter 15 mm Druck unzersetzt bei 117°. Unter gew. Druck destillirt, zerfällt sie in CO_2, Ameisensäureester und Oxalsäureester.

Durch Einwirkung von $POCl_3$ auf das Kaliumsalz der Aethyloxalsäure entsteht der **Chloroxalsäureester** $C_2O_2{<}{}^{Cl}_{O.C_2H_5}$. Leichter gewinnt man ihn durch Erhitzen von Oxalsäureester mit PCl_5 am Rückflusskühler bis kein Chloraethyl mehr entweicht:

$$\begin{array}{l}CO.O.C_2H_5\\ |\\ CO.O.C_2H_5\end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l}CO.Cl\\ |\\ CO.O.C_2H_5\end{array} + POCl_3 + C_2H_5Cl.$$

Durch fractionirte Destillation vom $POCl_3$ geschieden, bildet der Chloroxalsäureester eine scharf riechende Flüssigkeit, die bei 131,5° siedet. Raucht stark an der Luft und zersetzt sich rasch zu Oxalsäure. In Wasser sinkt er unter und zerfällt allmählich zu Oxalsäure, HCl und Alkohol. Mit Alkoholen reagirt er sehr energisch unter Bildung von neutralen Estern. Durch weiteres Erhitzen mit PCl_5 wird er allmählich in Trichloressigsäureester verwandelt.

Der **Isoamylester** $C_2O_2(O.C_5H_{11})_2$, durch Erwärmen von Amylalkohol mit Oxalsäure erhalten, bildet ein dickes Oel, das bei 262° siedet und wanzenähnlich riecht. Durch Erhitzen mit PCl_5 entsteht aus ihm, ähnlich wie aus dem Aethylester (s. oben) Chloroxalsäureamylester $C_2O_2\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown O.C_5H_{11}\end{matrix}$, ein Oel, das sich beim Destilliren theilweise zersetzt (Ber. 14, 1750).

Der **Allylester** $C_2O_2(O.C_3H_5)_2$, durch Einwirkung von Allyljodid auf oxalsaures Silber erhalten, ist eine bei 206—207° siedende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,055.

Amide der Oxalsäure.

Oxamid $C_2O_2(NH_2)_2$ scheidet sich beim Schütteln der neutralen Oxalsäureester mit wässerigem Ammoniak als weisses, krystallinisches Pulver aus, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Es entsteht ebenfalls aus Dicyan C_2N_2 bei Einwirkung von Wasser und einer geringen Menge Aldehyd, ferner durch directe Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Wasserstoffhyperoxyd ($2CNH + H_2O_2 = C_2O_2N_2H_4$). Beim Erhitzen sublimirt das Oxamid theilweise, indem der grösste Theil Zersetzung erleidet. Mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandelt es sich in oxalsaures Ammonium.

Durch Alkoholradicale substituirte Oxamide entstehen bei der Einwirkung der primären Amine auf Oxalsäureester z. B.:

$$C_2O_2\begin{matrix}\diagup NH.CH_3 \\ \diagdown NH.CH_3\end{matrix} \qquad\qquad C_2O_2\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5 \\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix}$$

Dimethyloxamid Diaethyloxamid.

Dieselben sind in heissem Wasser und Alkohol leichter löslich als Oxamid und destilliren unzersetzt; ersteres schmilzt bei 210°. Durch Alkalien werden sie in Oxalsäure und Amine zerlegt.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 auf Dimethyl- oder Diaethyloxamid werden die O-Atome durch Cl_2 ersetzt. Die so entstandenen Amidchloride (vgl. S. 264)

$$\begin{array}{l} CCl_2.NH.CH_3 \\ | \\ CCl_2.NH.CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CCl_2.NH.C_2H_5 \\ | \\ CCl_2.NH.C_2H_5 \end{array}$$

scheiden leicht 3 Mol. HCl ab und geben einsäurige gechlorte Basen: das Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2$ und Chloroxalaethylin $C_6H_9ClN_2$. Beide bilden in Wasser lösliche, stark alkalische Flüssigkeiten; ersteres siedet bei 205°, letzteres bei 217—218°. Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor entstehen aus ihnen die chlorfreien Basen **Oxalmethylin** $C_4H_6N_2$ und **Oxalaethylin** $C_6H_{10}N_2$; erstere ist identisch mit Methylglyoxalin, letztere mit Aethylglyoxalaethylin (S. 352).

Oxaminsäure $C_2O_2\begin{smallmatrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ wird aus dem Ammoniumsalz, welches durch Erhitzen von saurem oxalsaurem Ammonium oder durch Kochen von Oxamid mit Ammoniak entsteht, durch Salzsäure abgeschieden. Sie bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver, das bei 173° unter Zersetzung schmilzt. Die Oxaminsäure ist eine einbasische Säure und bildet krystallinische Salze. Beim Erhitzen mit Wasser geht sie in saures oxalsaures Ammonium über.

Die Ester der Oxaminsäure entstehen durch Einwirkung von alkoholischem oder trockenem Ammoniak auf Oxalsäureester:

$$C_2O_2\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix} + NH_3 = C_2O_2\begin{smallmatrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix} + C_2H_5.OH.$$

Oxaminsäure-aethylester (Oxamaethan) $C_2O_2\begin{smallmatrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix}$ bildet glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen. Schmilzt bei 114—115° und siedet gegen 200°. Durch Einwirkung von PCl_5 bildet er das Amidchlorid $CCl_2(NH_2).CO.O.C_2H_5$ (s. oben), ein krystallinischer Körper, der an feuchter Luft wieder Oxamaethan bildet. Beim Erhitzen wird ClH abgespalten und Cyankohlensäureester $CN.CO.O.C_2H_5$ gebildet. Isomere Körper, alkylirte Oxaminsäuren, entstehen beim Erhitzen der primären Aminsalze der Oxalsäure. Die Aethyloxaminsäure $C_2O_2\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_2H_5 \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ krystallisirt in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 120°.

Diaethyloxaminsäure-aethylester $C_2O_2\begin{smallmatrix}\diagup N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix}$, Diaethyloxamaethan (bei 254° siedend), entsteht durch Einwirkung von Diaethylamin auf Oxalsäureester und giebt beim Destilliren mit Kalilauge wieder Diaethylamin. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der Amine (vgl. S. 151):

Das Nitril der Oxalsäure ist das Dicyan (s. S. 284).

Durch Einwirkung von HCl auf Dicyan in alkoh. Lösung entsteht, analog der Bildung der Imidoaether (S. 313) aus Nitrilen, der Oximidoaether:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 2C_2H_5.OH = \begin{matrix} C(NH).O.C_2H_5 \\ | \\ C(NH).O.C_2H_5 \end{matrix},$$

welcher durch alkoh. Ammoniak in Oxamidin $\begin{matrix} C(NH).NH_2 \\ | \\ C(NH).NH_2 \end{matrix}$ verwandelt wird (Ber. **16**, 1655).

---

2) **Malonsäure** $C_3H_4O_4 = CH_2(CO_2H)_2$.

Die Malonsäure findet sich im Absatz der Vacuumpfannen der Rübenzuckerfabrication. Sie entsteht: durch Oxydation von Aepfelsäure (und Hydracrylsäure) mit Chromsäuremischung:

$$\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix} + O_2 = CH_2\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + CO_2 + H_2O;$$

beim Zersetzen von Malonylharnstoff (Barbitursäure s. diese) mit Alkalien; durch Oxydation von Propylen und Allylen mittelst Chamäleonlösung. Man gewinnt sie aus Cyanessigsäure (S. 265) durch Kochen mit Alkalien oder Säuren:

$$CH_2\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + 2H_2O = CH_2\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + NH_3.$$

Zur Darstellung der Malonsäure sättigt man Chloressigsäure (100 Gr. in 200 Gr. Wasser gelöst) mit Natriumbicarbonat (110 Gr.), fügt reines gepulvertes Cyankalium hinzu (75 Gr.) und erhitzt nach der Auflösung vorsichtig im Wasserbade. Das entstandene Cyanid wird dann mittelst conc. Salzsäure oder Kalihydrat verseift (Ber. **13**, 1358 u. Ann. **204**, 125). Um direct den Malonsäureester zu gewinnen, verdampft man die Lösung des Cyanides, übergiesst den Rückstand mit absolutem Alkohol und leitet HCl-Gas ein (Ann. **218**, 131).

Die Malonsäure krystallisirt in grossen Blättern und Tafeln, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei 132°. Bei höherer Temperatur zerfällt sie in Essigsäure und Kohlendioxyd. In gleicher Weise wird auch der Aethylester beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in CO_2 und Essigsäureester gespalten. Durch Brom wird sie in wässeriger Lösung in Tribromessigsäure und CO_2 zerlegt. Ihr Barymsalz $(C_3H_2O_4)Ba + 2H_2O$ bildet seideglänzende Nadeln. Das Calciumsalz $(C_3H_2O_4Ca)_2 + 3^1/_2H_2O$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; und wird daher aus neutralen Lösungen durch Calciumchlorid gefällt. Ebenso

wird durch Silbernitrat das Silbersalz $C_3H_2Ag_2O_4$ als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt.

Die Ester der Malonsäure werden durch Lösen der Säure in Alkohol und Einleiten von HCl gewonnen (s. oben).

Der Methylester $CH_2(CO_2.CH_3)_2$ siedet bei 175—180°. Der Aethylester siedet bei 195°; sp. Gew. 1,068 bei 18°.

Das Amid der Malonsäure $CH_2(CO.NH_2)_2$ schmilzt bei 170° (Ber. **17**, 133).

In den Malonsäureestern kann ganz ähnlich wie in den Acetessigsäureestern der Wasserstoff der Methylengruppe CH_2 durch Alkalimetalle vertreten werden (s. S. 399). Leitet man in die Lösung der Na-Verbindung des Aethylesters salpetrige Säure ein, so entsteht **Isonitrosomalonsäureester** $C(N.OH)(CO_2.C_2H_5)_2$, ein gelbes Oel vom sp. Gew. 1,149 bei 15°, das beim Erhitzen sich zersetzt. In Alkalien löst er sich mit gelber Farbe. Durch Verseifen mit Alkalien wird aus dem Ester die freie **Isonitrosomalonsäure** $C(N.OH)(CO_2H)_2$ gebildet, welche auch aus Violursäure (s. diese) und aus Mesoxalsäure $CO(CO_2H)_2$ durch Einwirkung von Hydroxylamin (Ber. **16**, 608, 1621) erhalten wird. Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Nadeln und schmilzt gegen 126° unter Zersetzung in CNH, CO_2 und Wasser. Durch Reduction mittelst Natriumamalgam entsteht aus ihr **Amidomalonsäure** $CH(NH_2)(CO_2H)_2$, welche in Wasser leicht lösliche glänzende Prismen bildet und beim Erwärmen in Glycocoll $CH_2(NH_2).CO_2H$ und CO_2 zerfällt. Das Amid der Amidomalonsäure ist aus Chlormalonsäureester erhalten worden (Ber. **15**, 607).

Leitet man in Malonsäureester beim Erwärmen Chlorgas ein, so entsteht **Chlormalonsäureester** $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2$, eine bei 222° siedende Flüssigkeit, aus welchem durch Verseifen mit überschüssigen Aetzalkalien Oxymalonsäure (Tartronsäure) $CH(OH)(CO_2H)_2$ gebildet wird. Fügt man zu Chlormalonsäureester 1 Mol. Natriumaethylat, so entsteht zunächst Natriumchlormalonsäureester $CNaCl(CO_2R)_2$, aus welchem durch Einwirkung von Alkylhaloiden gechlorte Alkylmalonsäureester erhalten werden (Ber. **13**, 2159). Letztere bilden bei Verseifen mit überschüssigen Aetzalkalien höhere Oxydicarbonsäuren $R.C(OH)(CO_2H)_2$ (Ann. **209**, 232).

Durch Einwirkung von 2 Mol. Natriumalkoholat auf Chlormalonsäureester entsteht das Na-Salz der Chlormalonsäure, welche in glänzenden Prismen krystallisirt, bei 133° schmilzt und gegen 180° in CO_2 und Monochloressigsäure zerfällt (Ber. **15**, 605).

Monobrommalonsäure $CHBr(CO_2H)_2$ entsteht in geringer Menge beim Bromiren von Malonsäure, bildet zerfliessliche Nadeln und wird durch Silberoxyd in Oxymalonsäure (Tartronsäure) übergeführt.

Dibrommalonsäure $CBr_2(CO_2H)_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom (in Chloroform gelöst) auf Malonsäure und bildet zerfliess-

liche Nadeln, die bei 126° schmelzen und sich weiter zersetzen. Mit Barytwasser erwärmt, wird sie in Dioxymalonsäure (Mesoxalsäure) übergeführt.

Durch Einwirkung von Chlorcyan CNCl auf Natriummalonsäureester entsteht **Cyanmalonsäureester** $CH(CN)(CO_2R)_2$, eine stechend riechende Flüssigkeit, die im Vacuum unzersetzt siedet. Er reagirt stark sauer und zerlegt Alkalicarbonate unter Bildung von Salzen, wie $CNa(CN)(CO_2R)_2$ (Ber. 15, 2244).

In naher Beziehung zu Malonsäure steht die

Mesoxalsäure $C_3H_2O_5 = CO(CO_2H)_2$, oder $C_3H_4O_6 = C(OH)_2(CO_2H)_2$, Dioxymalonsäure. Sie entsteht: aus Amidomalonsäure durch Oxydation mit Jod in wässeriger Jodkaliumlösung:

$$CH(NH_2)\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H} + O = CO\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H} + NH_3;$$

aus Dibrommalonsäure beim Kochen mit Barytwasser oder Silberoxyd:

$$CBr_2\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H} + 2H_2O = C(OH)_2\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H} + 2HBr;$$

ferner aus Alloxan (Mesoxalylharnstoff s. diesen) beim Kochen mit Barytwasser.

Zur Darstellung trägt man alloxansaures Baryum (5 Gr.) in auf 80° erwärmtes Wasser (1 Liter), erhitzt rasch zum Sieden (während 5—10 Minuten) und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten mesoxalsaures Baryum als feines Krystallpulver aus. Man zerlegt dasselbe mit der aequivalenten Menge Schwefelsäure, filtrirt das Baryumsulfat ab, und dunstet die Lösung bei 40—50° ab, bis die rückständige Mesoxalsäure krystallinisch erstarrt.

Die Mesoxalsäure krystallisirt mit 1 Molecül Wasser $CO(CO_2H)_2 + H_2O = C(OH)_2(CO_2H)_2$ in zerfliesslichen Prismen, schmilzt bei 115° ohne Wasser zu verlieren und zersetzt sich beim höheren Erhitzen in CO_2 und Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$. In wässeriger Lösung zerfällt sie schon beim Eindampfen in CO und Oxalsäure.

Da die Mesoxalsäure 1 Mol. Wasser fest gebunden enthält und auch alle ihre Salze bei 110° getrocknet 1 Mol. Wasser enthalten, so ist sie als eine Dihydroxylverbindung, als Dioxymalonsäure $= C(OH)_2(CO_2H)_2$, aufzufassen. Wir sehen hier, ähnlich wie bei der Glyoxylsäure, eine feste

Bindung zweier OH-Gruppen an 1 C-Atom, das mit negativen CO_2H-Gruppen verbunden ist (vgl. S. 319). Anderseits verhält sich die Mesoxalsäure wie eine Ketonsäure (S. 267), indem sie, unter Austritt von Wasser, mit primären Alkalisulfiten Verbindungen bildet, und durch Einwirkung von Natriumamalgam, in wässeriger Lösung bei 90°, in Tartronsäure überführt wird:

$$CO\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + H_2 = CH(OH)\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}.$$

Mit Hydroxylamin bildet sie Isonitrosomalonsäure (S. 409).

Das Baryumsalz der Mesoxalsäure $C(OH)_2\begin{matrix}\diagup CO.O \diagdown \\ \diagdown CO.O \diagup\end{matrix}Ba$ und das Calciumsalz scheiden sich als krystallinische Pulver aus und sind auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Das Ammoniumsalz $C(OH)_2(CO_2.NH_4)_2$, durch Verdunsten der Lösung der Säure in Ammoniumcarbonat erhalten, krystallisirt in Nadeln. Das Silbersalz $C(OH)_2(CO_2Ag)_2$, durch Fällen des Natriumsalzes mit Silbernitrat oder durch Zersetzen von Dibrommalonsäure mit Silberoxyd erhalten, bildet ein weisses amorphes Pulver, das sich an der Luft schwärzt und beim Kochen mit Wasser in freie Mesoxalsäure, oxalsaures Silber, Silber und CO_2 zerfällt.

Der Diaethylester $C(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$ wird durch Einwirkung von C_2H_5J auf das Silbersalz erhalten und bildet ein wenig beständiges Oel. Mit wässerigem Ammoniak giebt es ein krystallinisches Diamid $C(OH)_2(CO.NH_2)_2$. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Ester entsteht die Diacetylverbindung(!) $C(O.C_2H_3O)_2\begin{matrix}\diagup CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ (v. S. 193), die in langen Nadeln krystallisirt und gegen 145° schmilzt.

---

3) **Bernsteinsäuren** $C_4H_6O_4 = C_2H_4\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$.

Gew. Bernsteinsäure	Isobernsteinsäure
$\begin{matrix}CH_2.CO_2H \\ \mid \\ CH_2.CO_2H\end{matrix}$	$CH_3.CH\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$

1) Die **gew. Bernsteinsäure**, oder Aethylendicarbonsäure, kommt fertig gebildet im Bernstein vor; ferner in einigen Braunkohlen, Harzen, Terpentinölen, wie auch in thierischen Säften. Sie bildet sich bei der Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure, beim Gähren von äpfelsaurem Calcium oder weinsaurem Ammonium und bei der Alkoholgährung des Zuckers.

Synthetisch entsteht sie:

1) Durch Kochen von Aethylencyanid (aus Aethylenbromid) (S. 324) mit Alkalien oder Säuren:

$$\begin{matrix} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + 2NH_3;$$

2) Durch Ueberführung von β-Jodpropionsäure (S. 223) in das Cyanid und Zersetzen des letzteren mit Alkalien oder Säuren:

$$CH_2\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CH_2.CO_2H \end{matrix} + 2H_2O = CH_2\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H \end{matrix} + NH_3;$$

3) Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Fumarsäure und Maleïnsäure:

$$C_2H_2\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + H_2 = C_2H_4\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix};$$

4) Durch Reduction von Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure) und Weinsäure (Dioxybernsteinsäure) mittelst HJ-Säure (v. S. 80):

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}} + 2HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}} + H_2O + J_2$$

$$\underset{\text{Weinsäure.}}{\begin{matrix} CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}} + 4HJ = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + 2H_2O + 2J_2.$$

Eine ähnliche Reduction erleidet die Aepfelsäure auch durch Gähren ihres Calciumsalzes.

5) Durch Zersetzen der Acetbernsteinsäureester (s. S. 399).

Zur Darstellung der Bernsteinsäure destillirt man Bernstein aus einer eisernen Retorte, verdampft das Destillat und reinigt die hinterbleibende braune Krystallmasse von Bernsteinsäure durch Krystallisation aus verdünnter Salpetersäure. Leichter gewinnt man die Bernsteinsäure durch Gährung von äpfelsaurem Kalk. Man bringt zu rohem äpfelsaurem Kalk Wasser und faulenden Käse, und lässt einige Tage bei 30—40° stehen. Hierauf zersetzt man den gebildeten bernsteinsauren Kalk mit Schwefelsäure, filtrirt und verdampft das Filtrat zur Krystallisation. Ueber die Bildung von Bernsteinsäure beim Gähren von weinsaurem Ammoniak s. Ber. **14**, 214.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinen Prismen oder Tafeln und besitzt einen schwachsauren, unangenehmen Geschmack. Sie schmilzt bei 180° und destillirt bei 235°,

indem sie theilweise in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid zerfällt. Sie löst sich bei gew. Temperatur in 20 Th. Wasser. In Alkohol ist sie schwerer löslich; durch Aether wird sie der wässerigen Lösung grösstentheils entzogen.

Die wässerige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von Uransalzen im Sonnenlicht in Propionsäure und CO_2. Durch den galvanischen Strom zerfällt sie nach der Gleichung (v. S. 53):

$$C_2H_4(CO_2H)_2 = C_2H_4 + 2CO_2 + H_2.$$

Die Alkalisalze der Bernsteinsäure sind in Wasser leicht löslich. Das Kaliumsalz $C_4H_4O_4K_2 + 3H_2O$ bildet zerfliessliche Krystalle. Das Calciumsalz $C_4H_4O_4Ca$ scheidet sich aus kalter Lösung mit 3 Mol. H_2O, aus heisser Lösung mit 1 H_2O aus; es ist in Wasser schwer löslich. Fügt man zu einer Eisenoxydsalzlösung bernsteinsaures Ammoniak, so wird alles Eisen als basisches bernsteinsaures Eisenoxyd als röthlich-brauner Niederschlag gefällt.

Bernsteinsäure-aethylester $C_2H_4(CO_2.C_2H_5)_2$, durch Einwirkung von ClH auf die alkoholische Lösung von Bernsteinsäure erhalten, ist ein dickes, in Wasser unlösliches Oel, das bei 216° siedet; sp. Gew. 1,072 bei 0°. Durch Einwirkung von Natrium bildet er Succinylbernsteinsäureester (S. 279).

Bernsteinsäure-anhydrid $C_2H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$ entsteht bei der Destillation von Bernsteinsäure, oder leichter beim Erwärmen mit 1 Mol. PCl_5; ferner durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Acetylchlorid (s. S. 401). Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 120° und destillirt bei 250°. Beim Kochen mit Wasser wird es wieder in Bernsteinsäure verwandelt.

Durch Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 auf Bernsteinsäure entsteht **Succinylchlorid** $C_2H_4\langle{}^{CO.Cl}_{CO.Cl}$, ein bei 0° erstarrendes Oel, das bei 190° siedet. Lässt man auf die aetherische Lösung eines Gemenges von Succinylchlorid und Eisessig Natriumamalgam einwirken, so entsteht Butyrolacton $C_2H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$ (s. S. 361), das früher für Bernsteinsäurealdehyd $C_2H_4(CHO)_2$ gehalten wurde.

Wirkt man auf Succinylchlorid mit Zinkaethyl ein, so entsteht (in ähnlicher Weise wie Butyrolacton) das γ-Diaethylbutyrolacton $C_2H_4\langle{}^{C(C_2H_5)_2}_{CO}\rangle O$, eine unzersetzt bei 230° siedende Flüssigkeit; mit Aetzalkalien bildet es Salze der entsprechenden Säure.

Bernsteinsäure-amid, Succinamid $C_2H_4\langle{}^{CO.NH_2}_{CO.NH_2}$ wird beim

Schütteln von Bernsteinsäureester mit wässerigem Ammoniak als weisses Pulver gefällt. In kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln. Bei 200⁰ zerfällt es in Ammoniak und Succinimid.

Succinimid $C_2H_4\langle{CO \atop CO}\rangle NH$ entsteht auch bei schwachem Erhitzen des Anhydrids in einem Strom von trocknem Ammoniak und bei der Destillation des Ammoniumsalzes der Bernsteinsäure. Es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in rhombischen Tafeln und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Aus Aceton krystallisirt es wasserfrei in rhombischen Octaëdern. Schmilzt wasserfrei bei 126^0 und siedet bei 288^0.

Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd, Bleioxyd, bildet das Succinimid Metallverbindungen (Salze), in denen der Imidwasserstoff durch Metalle vertreten ist, z. B. $C_2H_4\langle{CO \atop CO}\rangle NAg$. Man erhält diese Verbindungen auch durch doppelte Umsetzung der Kaliumverbindung mit Salzen der Schwermetalle (Ann. 215, 200). Die Kaliumverbindung $C_2H_4(CO)_2NK$ und $C_2H_4(CO)_2K + {}^1/_2H_2O$ entsteht beim Versetzen der alkoh. Lösung von Succinimid mit alkoh. Kali und wird durch Aether als pulveriger oder krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Die Silberverbindung $C_2H_4(CO)_2NAg$ und $C_2H_4(CO)_2NAg + {}^1/_2H_2O$ krystallisirt in seideglänzenden Nadeln.

Wie aus diesen Verbindungen ersichtlich, besitzt das Succinimid, wie auch andere Säureimide, einen säureartigen Character. Der säureartige Character der Kohlenstoffverbindungen wird nicht allein durch die Carboxylgruppe bedingt; auch die Imidgruppe NH zeigt die Fähigkeit, den Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen (Salze zu bilden), wenn sie an eine oder zwei Carbonylgruppen CO (wie in CO=NH Cyansäure und in ${CO \atop CO}\rangle NH$) gebunden ist (v. S. 286). Besonders deutlich zeigt sich dies an den Harnstoffderivaten der Dicarbonsäuren (s. diese).

Methylsuccinimid $C_2H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N.CH_3$ entsteht, ähnlich dem Succinimid, beim Destilliren von bernsteinsaurem Methylamin. Es krystallisirt in Blättern, schmilzt bei $66,5^0$ und siedet bei 234^0.

Aethylsuccinimid $C_2H_4{<}{\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}}{>}N.C_2H_5$, aus bernsteinsaurem Aethylamin und aus Succinimidkalium mit Jodaethyl entstehend, krystallisirt in breiten Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmilzt bei 26° und siedet bei 234°.

Destillirt man Succinimid mit Zinkstaub, so entsteht durch Entziehung von Sauerstoff Pyrrol C_4H_5N (s. dieses):

$$\underset{\text{Succinimid}}{\begin{matrix}CH_2.CO\\ |\\ CH_2.CO\end{matrix}{>}NH} \quad \text{bildet} \quad \underset{\text{Pyrrol.}}{\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ CH{=}CH\end{matrix}{>}NH}$$

In gleicher Weise entsteht aus Aethylsuccinimid Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$.

Succinaminsäure $C_2H_4{<}{\begin{smallmatrix}CO.NH_2\\CO.OH\end{smallmatrix}}$ entsteht beim Erhitzen von Succinimid mit Barytwasser:

$$C_2H_4{<}{\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}}{>}NH + H_2O = C_2H_4{<}{\begin{smallmatrix}CO.NH_2\\CO_2H\end{smallmatrix}}.$$

Sie ist krystallinisch und zersetzt sich leicht mit Wasser in Bernsteinsäure und Ammoniak.

Mono- und Dibrombernsteinsäure entstehen beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150—180°; erstere bildet sich namentlich bei Anwendung von viel Wasser. Weit leichter erfolgt die Bromirung von Bernsteinsäureester oder von Bernsteinsäure-chlorid und -anhydrid (vgl. S. 220). Hierbei ist es nicht nöthig die beiden letzteren Substanzen als solche anzuwenden, sondern es genügt, wenn man die Bernsteinsäure bei Gegenwart von amorphem Phosphor mit Brom erwärmt (Ber. **14**, 892).

Monobrombernsteinsäure $C_2H_3Br{<}{\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}}$ entsteht auch durch Vereinigung von Fumarsäure und Maleïnsäure mit HBr-Säure ($C_4H_4O_4 + HBr = C_4H_5BrO_4$). Sie krystallisirt in zu Warzen vereinigten feinen Nadeln und löst sich leicht in Wasser. Schmilzt bei 160° und zersetzt sich in HBr und Fumarsäure; die gleiche Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit wässerigem Silberoxyd geht sie in Oxybernsteinsäure $C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$ (Aepfelsäure) über.

Dibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$ entsteht auch durch directe Vereinigung von Fumarsäure mit Brom. Man gewinnt sie durch Erhitzen von Bernsteinsäure (12 Th.), mit Brom (33 Th.) und Wasser (12 Th.) auf 150—180°, bis alles Brom verschwunden ist, oder durch Erwärmen von Bernsteinsäure mit Brom bei Gegen-

wart von Phosphor (s. oben). Sie bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. Beim Erhitzen auf 200—235° zersetzt sie sich in HBr und Brommaleïnsäure. Ihre Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser: das Silbersalz bildet Dioxybernsteinsäure (inactive Weinsäure), das Natriumsalz giebt Monobromäpfelsäure $C_2H_2Br(OH)(CO_2H)_2$, das Baryumsalz bildet inact. Weinsäure und Monobrommaleïnsäure $C_2HBr(CO_2H)_2$. Beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung geht die Dibrombernsteinsäure in Fumarsäure über; beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in HBr und Brommaleïnsäure. Ihr Methylester $C_2H_2Br_2(CO_2.CH_3)_2$ schmilzt bei 62°; der Aethylester bei 68° und zersetzt sich beim Destilliren (s. Ber. **15**, 1844).

Eine isomere Dibrombernsteinsäure, die

Isodibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$ entsteht in geringer Menge beim Bromiren der Bernsteinsäure und wird durch Addition von Br_2 zu Maleïnsäure (siehe diese) erhalten. Sie ist krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei 180° oder beim Kochen mit Wasser in HBr und die sog. Isobrommaleïnsäure (S. 427). Mit Silberoxyd und Wasser bildet sie inact. Weinsäure. Durch Natriumamalgam wird sie in Bernsteinsäure verwandelt. Beim Erwärmen mit KJ-Lösung entsteht Fumarsäure.

Die Ester der Isodibrombernsteinsäure, durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösungen der Säure erhalten, sind flüssig und werden beim Erwärmen leicht zersetzt. Das Anhydrid $C_2H_2Br_2(CO)_2O$ entsteht beim Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid $C_2H_2(CO)_2O$ mit Brom (in Chloroform gelöst) auf 100°; krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 42° und zersetzt sich gegen 100° in HBr und Brommaleïnsäureanhydrid. Mit Wasser vereinigt es sich leicht zu Isodibrombernsteinsäure.

Beide Dibrombernsteinsäuren geben mit alkoh. Kalilösung Acetylendicarbonsäure $C_2(CO_2H)_2$ (S. 432).

Man nimmt gewöhnlich an, dass beide Dibrombernsteinsäuren von der gew. Bernsteinsäure deriviren, entsprechend den Formeln:

$$\begin{array}{ccc} CHBr.CO_2H & & CBr_2.CO_2H \\ | & \text{und} & | \\ CHBr.CO_2H & & CH_2.CO_2H \\ \text{Dibrombernsteinsäure} & & \text{Isodibrombernsteinsäure.} \end{array}$$

Es erscheint jedoch möglich, dass die eine Säure von der gewöhnlichen, die andere aber von der Iso-bernsteinsäure derivirt, oder dass zwischen ihnen ähnliche Beziehungen stattfinden, wie zwischen Maleïnsäure und Fumarsäure (s. S. 424).

Tribrombernsteinsäure $C_2HBr_3(CO_2H)_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom (und Wasser) auf Brommaleïnsäure und Isobromaleïn-

säure; nadelförmige Krystalle, die bei 136—137° schmelzen. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei 60° in CO_2, HBr und Dibromacrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$, die bei 85° schmilzt.

Sulfobernsteinsäure $C_2H_3\begin{cases}(CO_2H)_2\\SO_3H\end{cases}$ entsteht beim Auflösen von Bernsteinsäure in rauchender Schwefelsäure und durch Vereinigung von Fumar- und Maleïnsäure mit sauren schwefligsauren Alkalien. Sie ist dreibasisch.

Diisonitrosobernsteinsäure $\begin{matrix}C(N.OH).CO_2H\\ \dot{C}(N.OH).CO_2H\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Tetraoxybernsteinsäure (sog. Carboxytartronsäure). Sie krystallisirt in Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 128—130° (Ber. **16**, 2985).

Die Amidobernsteinsäure $C_2H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, Asparaginsäure, und die Aminsäure der Amidobernsteinsäure $C_2H_3(NH_2)\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO.NH_2\end{matrix}$, das Asparagin, werden bei der Aepfelsäure beschrieben werden, zu welcher sie in ähnlicher Beziehung stehen, wie das Glycocoll (Amidoessigsäure) zur Glycolsäure.

Diamidobernsteinsäure $C_2H_2(NH_2)_2\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Ihr Diaethylester entsteht aus Dibrombernsteinsäureester mittelst alkoh. Ammoniak. Er krystallisirt in Nadeln oder Säulen, schmilzt bei 122° und giebt durch Verseifen mit alkoh. Alkali die freie Diamidosäure, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und bei 151° schmilzt (Ber. **15**, 1848, **14**, 1713). Die Diamidobernsteinsäure stellt ein Diglycocoll dar (v. S. 367).

---

2) **Isobernsteinsäure** $CH_3.CH\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, Aethyliden-dicarbonsäure, wird aus der α-Chlor- und Brompropionsäure mittelst des Cyanides erhalten (Ber. **13**, 209):

$$CH_3.CH\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + 2H_2O = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + NH_3.$$

Erhitzt man Aethylidenbromid $CH_3.CHBr_2$ mit Cyankalium und Alkalien, so entsteht durch moleculare Umlagerung nicht Aethylidenbernsteinsäure, sondern gew. Aethylenbernsteinsäure. Ferner kann die Isobernsteinsäure aus Malonsäureester mittelst Natrium und Methyljodid erhalten werden. Sie krystallisirt in Nadeln oder Prismen und ist leichter löslich als die gew. Bernsteinsäure (in 4 Th. Wasser). Sie sublimirt schon

unter 100° in Tafeln, schmilzt bei 130° und zerfällt beim weiteren Erhitzen in CO_2 und Propionsäure (v. S. 400):

$$CH_3.CH\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} = CH_3.CH_2.CO_2H + CO_2.$$

Die gleiche Zersetzung erleidet sie beim Erhitzen mit Wasser über 100°. Ihr Aethylester $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ siedet bei 196°.

Bromisobernsteinsäure $CH_3.CBr(CO_2H)_2$, durch Erhitzen von Isobernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 100° entstehend, bildet grosse zerfliessliche Prismen und ist leicht zersetzbar.

---

4) **Brenzweinsäuren** $C_5H_8O_4 = C_3H_6\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$.

Der Theorie nach sind 4 Säuren dieser Formel möglich:

Brenzweinsäure	Glutarsäure	Aethylmalonsäure	Dimethylmalonsäure
CH_3	$CH_2.CO_2H$	CH_3	CH_3
$CH.CO_2H$	CH_2	CH_2	$C\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$
$CH_2.CO_2H$	$CH_2.CO_2H$	$CH\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$	CH_3

1) **Brenzweinsäure** $CH_3.CH\begin{cases}CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{cases}$, Propylendicarbonsäure, wurde zuerst durch trockene Destillation von Weinsäure (mit Bimsstein gemengt) erhalten. Synthetisch entsteht sie aus Propylenbromid mittelst des Cyanides:

$$CH_3.CH\begin{cases}CN\\CH_2.CN\end{cases} \text{ giebt } CH_3.CH\begin{cases}CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{cases}$$

und durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die drei isomeren Säuren: Ita-, Citra- und Mesaconsäure: $C_5H_6O_4 + H_2 = C_5H_8O_4$. Ferner entsteht sie: aus α- und β-Methylacetbernsteinsäureester (erhalten durch Methylirung von Acetbernsteinsäureester und durch Einwirkung von α-Brompropionsäureester auf Acetessigester S. 278); aus β-Brombuttersäure mittelst des Cyanides, und aus Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ beim Erhitzen für sich auf 170° oder mit Salzsäure auf 100°. Sie bildet kleine rhombische Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, schmilzt bei 112° und zersetzt sich bei raschem Erhitzen über 200° in Wasser und Brenzweinsäureanhydrid. Längere Zeit auf 200—210° erhitzt, spaltet sie sich in CO_2 und Buttersäure. Dieselbe Zersetzung erleidet sie in wässeriger

Lösung bei Gegenwart von Uransalzen durch Einwirkung des Sonnenlichtes.

Das neutrale Calciumsalz $C_5H_6O_4Ca + 2H_2O$ ist in Wasser schwer löslich, ebenso das saure Kaliumsalz $C_5H_7KO_4$. Ihr Aethylester siedet bei 218°.

Das Anhydrid $CH_3\,CH\langle{}^{CO\text{———}}_{CH_2.CO}\rangle O$, durch Erhitzen von Brenzweinsäure über 220° entstehend, destillirt als schweres Oel über, das bei 244,9° siedet, in Wasser untersinkt und allmählich wieder Brenzweinsäure bildet (Ann. **191**, 48).

2) **Normale Brenzweinsäure** $CH_2\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$, Glutarsäure, ist zuerst durch Reduction von α-Oxyglutarsäure mittelst HJ-Säure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie aus Trimethylenbromid (S. 88) mittelst des Cyanides, ferner aus Acetessigsäureester mittelst des Acetglutarsäureesters (S. 279) und aus Glutaconsäure (S. 428). Sie krystallisirt in grossen monoklinen Tafeln, schmilzt bei 97° und destillirt fast unzersetzt gegen 303°. Löst sich in 1,2 Th. Wasser von 14°.

Das Ca-Salz $C_5H_6O_4Ca + 4H_2O$ und das Baryumsalz $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$ sind in Wasser leicht löslich; das erstere leichter in kaltem als in heissem. Der Aethylester $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ siedet bei 237°. Das Anhydrid $C_5H_6O_3$ entsteht beim langsamen Erhitzen der Säure auf 230—280°, und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz der Säure. Es krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 56—57° schmelzen (nach dem Erstarren schmilzt es bei 36°) und siedet gegen 285°.

Durch Destillation von glutarsaurem Ammonium entsteht Glutarimid $C_3H_6(CO)_2NH$, das in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 152° schmilzt. Durch Destillation mit Zinkstaub entsteht aus ihm das Pflanzenalkaloïd Piperidin $C_5H_{10}NH$; durch Einwirkung von PCl_5 und HJ wird die Basis Pyridin C_5H_7N gebildet — ähnlich wie aus Succinimid Pyrrol entsteht (s. S. 415) (Ber. **16**, 1683).

3) **Aethylmalonsäure** $C_2H_5.CH\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$ entsteht aus α-Brombuttersäureester mittelst des Cyanides und aus Malonsäureester mittelst Na und C_2H_5J. Sie ist der gew. Brenzweinsäure sehr ähnlich, schmilzt bei 111,5° und zerfällt schon gegen 160°, rasch bei 170°, in Buttersäure und CO_2. Das Calciumsalz $C_5H_6O_4Ca + H_2O$ bildet Prismen und ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Der Aethylester siedet bei 200°.

4) **Dimethylmalonsäure** $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C\!<\!\frac{CO_2H}{CO_2H}$ entsteht (neben Oxyisobuttersäure) aus α-Bromisobuttersäureester mittelst Cyankalium, ferner durch Methylirung von Malonsäureester und aus Mesitylsäure (Ber. **15**, 581). Sie krystallisirt in vierseitigen Prismen und ist in Alkohol schwer löslich, ziemlich leicht in Wasser, aber schwerer als die Isomeren. Sublimirt gegen 120° und schmilzt bei 170° unter Zersetzung in CO_2 und Isobuttersäure. Das Baryumsalz krystallisirt in Nadeln, das Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Der Aethylester siedet bei 195°.

Isomere Chlor- und Bromsubstitutionsproducte der isomeren Brenzweinsäuren entstehen durch directe Addition von HCl, HBr und Br_2 zu den ungesättigten isomeren Säuren $C_5H_6O_4$: der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure (S. 429). Je nach der Stammsubstanz bezeichnet man diese Producte als Ita-, Citra- und Mesa-derivate der Brenzweinsäuren:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Itaconsäure}\\ \text{Citraconsäure}\\ \text{Mesaconsäure}\end{array}\right\} C_5H_6O_4 + Br_2 = C_5H_6Br_2O_4 \left\{\begin{array}{l}\text{Ita-}\\ \text{Citra-}\\ \text{Mesa-}\end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{Dibrom-}\\ \text{brenzwein-}\\ \text{säure.}\end{array}$$

Die **Itachlor-brenzweinsäure** entsteht aus Itaconsäure beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130°, schmilzt gegen 145° und geht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalien in Itamalsäure $C_5H_7(OH)O_4$ über; mit Silberoxyd entsteht Paraconsäure $C_5H_6O_4$.

Die **Citra-** oder **Mesa-chlorbrenzweinsäure** entsteht aus Citraconsäureanhydrid mit conc. HCl-Säure in der Kälte, und durch Erhitzen von Mesaconsäure mit conc. HCl-Säure auf 140°, krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 129°. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in HCl und Mesaconsäure, beim Kochen mit Alkalien in HCl, CO_2 und Methacrylsäure $C_4H_6O_2$.

Durch rauchende HBr-Säure entsteht aus Citraconsäure und Citraconsäureanhydrid, wie auch aus Mesaconsäure (bei 140°), dieselbe **Brombrenzweinsäure** $C_5H_7BrO_4$ Sie schmilzt bei 148° und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in CO_2, HBr und Methacrylsäure. **Itabrombrenzweinsäure**, aus Itaconsäure, ist in Wasser schwerer löslich und schmilzt bei 137°.

Die **Ita-, Citra-** und **Mesa-dibrombrenzweinsäuren** $C_5H_6Br_2O_4$ unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Itaverbindung bildet beim Kochen der Lösung ihres Natriumsalzes Aconsäure $C_5H_4O_4$; die Citra- und Mesaverbindung bilden dagegen Brommethacrylsäure (S. 240).

Alle diese Substitutionsproducte geben bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff dieselbe gew. Pyroweinsäure.

---

5) **Säuren** $C_6H_{10}O_4 = C_4H_8{<}{CO_2H \atop CO_2H}$.

Es sind deren 9 Isomere möglich, von denen 8 bekannt sind: 1) Die normale Butandicarbonsäure oder Adipinsäure. 2) Zwei Isomere, welche von der Glutarsäure $CH_2{<}{CH_2.CO_2H \atop CH_2.CO_2H}$ deriviren — die α- und β-Methylglutarsäure. 3) Drei Isomere, von der Bernsteinsäure $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ derivirend — die α- und β-Dimethylbernsteinsäure und die Aethylbernsteinsäure. 4) Drei Isomere, von der Malonsäure derivirend — die Propyl-, Isopropyl- und Methylaethylmalonsäure.

1) **Adipinsäure** $C_6H_{10}O_4$ ist zuerst durch Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie durch Erhitzen von β-Jodpropionsäure mit reducirtem Silber bei 130—140°:

$$2CH_2J.CH_2.CO_2H + Ag_2 = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix} + 2AgJ.$$

Ferner bildet sie sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hydromuconsäure $C_6H_8O_4$ (S. 430) und durch Oxydation von Sebacinsäure mittelst Salpetersäure (neben Bernsteinsäure). Sie krystallisirt in glänzenden Blättern oder Prismen, löst sich in 13 Th. kalten Wassers und schmilzt bei 148°.

2) **α-Methylglutarsäure** $CH_2{<}{CH_2.CO_2H \atop CH(CH_3).CO_2H}$, aus Methylacetessigester durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester und Ketonspaltung (s. S. 399) und durch Reduction von Saccharon erhalten, schmilzt bei 76°. **β-Methylglutarsäure** $CH_3.CH{<}{CH_2.CO_2H \atop CH_2.CO_2H}$, Aethylidendiessigsäure, aus Aethylidendimalonsäure (Ann. **218**, 161), schmilzt bei 86° und bildet ein Anhydrid, das bei 46° schmilzt und bei 283° siedet.

3) **Symm. Dimethylbernsteinsäure** $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ | \\ CH_3.CH.CO_2H \end{matrix}$ entsteht aus α-Brompropionsäure $CH_3.CHBr.CO_2H$ durch Erhitzen mit reducirtem Silber (analog der Adipinsäure), ferner aus Acetessigester mittelst α-Brompropionsäureester und Methyljodid (s. S. 279). Sie schmilzt bei 165—167°.

Unsymm. β-Dimethylbernsteinsäure $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ (CH_3)_2C\ .\ CO_2H \end{matrix}$ entsteht aus Pyrocinchonsäure (Dimethylfumarsäure, S. 430) durch Einwirkung

von HJ-Säure oder Natriumamalgam; ferner aus Kyanaethin (S. 306). Sie krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 192° und sublimirt schon bei 100° (Ber. 16, 83).

Aethylbernsteinsäure $C_2H_3(C_2H_5)(CO_2H)_2$, aus Acetbernsteinsäureester (S. 278) und Jodaethyl, schmilzt bei 98°.

4) **Isopropylmalonsäure** $C_3H_7.CH\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$, aus Na-Malonsäureester, schmilzt bei 87° und zerfällt gegen 150° in CO_2 und normale Valeriansäure. **Methylaethylmalonsäureester** ${}^{CH_3}_{C_2H_5}\rangle C(CO_2H)_2$ schmilzt bei 118° und zerfällt in CO_2 und Methylaethylessigsäure.

---

6) Säuren $C_7H_{12}O_4 = C_5H_{10}(CO_2H)_2$.

Propylbernsteinsäure $C_3H_7.CH\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CO_2H}$, aus Propylaethenyltricarbonsäureester (Ann. 214, 58), krystallisirt in Warzen und schmilzt bei 91°.

Isopropylbernsteinsäure $(CH_3)_2CH.CH\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CO_2H}$, **Pimelinsäure**, ist zuerst durch Schmelzen von Camphersäure erhalten worden und kann synthetisch aus Acetessigester oder Malonsäureester gewonnen werden (Ber. 16, 2622, Ann. 220, 271). Sie krystallisirt in Krusten, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 114° und geht bei stärkerem Erhitzen in ihr Anhydrid über.

Diaethylmalonsäure $(C_2H_5)_2CH(CO_2H)_2$, aus Malonsäureester, schmilzt bei 121° und zerfällt gegen 175° in CO_2 und Diaethylessigsäure.

Propylidendiessigsäure $C_2H_5.CH(CH_2.CO_2H)_2$, aus Propylidendimalonsäure (Ann. 218, 167), schmilzt bei 67°.

Die sog. **α-Pimelinsäure** $C_5H_{10}(CO_2H)_2$ entsteht durch Oxydation von Suberon $C_7H_{12}O$ (aus Korksäure) und durch Erhitzen von Furonsäure mit HJ-Säure. Sie krystallisirt in grossen Tafeln und schmilzt bei 100°.

Höhere zweibasische Säuren entstehen bei der Oxydation der Fettsäuren oder Oelsäuren mit Salpetersäure; zugleich bilden sich hierbei fast stets Bernsteinsäure und Oxalsäure. Auch die Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ (S. 245) zerfallen meist bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Säuren $C_nH_{2n}O_4$. Man trennt das Gemenge der erhaltenen Säuren durch fractionirte Krystallisation aus Aether, wobei die höheren Glieder als weniger löslich sich zuerst ausscheiden (Ber. 14, 560).

Korksäure $C_8H_{14}O_4$, **Suberinsäure**, wird durch Kochen von Kork oder fetten Oelen mit Salpetersäure erhalten (Ber. 13, 1165). Sie bildet lange Nadeln oder Tafeln, schmilzt bei 140° und sublimirt unzersetzt. Sie löst sich in 200 Th. kalten Wassers; leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihr Aethylester siedet

bei 280—282°. Durch Destillation des Kalksalzes entstehen Hexan C_6H_{14} und **Suberon** $C_7H_{12}O = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} \rangle CO$ (Ann. **211**, 117), eine bei 180° siedende, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit.

Eine isomere Säure, die **Tetramethylbernsteinsäure** $\begin{matrix} (CH_3)_2C.CO_2H \\ | \\ (CH_3)_2C.CO_2H \end{matrix}$ ist durch Erhitzen von Bromisobuttersäure $(CH_3)_2CBr.CO_2H$ mit reducirtem Silber erhalten worden. Sie schmilzt bei 95° und löst sich in 45 Th. Wasser von 10°. Ein drittes Isomeres, die **Diaethylbernsteinsäure** $\begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2H \\ | \\ C_2H_5.CH.CO_2H \end{matrix}$ entsteht aus α-Brombuttersäure $C_2H_5.CHBr.CO_2H$ mit Silber; ihr Aethylester siedet bei 233—235°.

Lepargylsäure $C_9H_{16}O_4$, **Azelaïnsäure**, wird am leichtesten durch Oxydation von Ricinusöl erhalten (Ber. **14**, 560). Sie krystallisirt in glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, schmilzt bei 106° und löst sich in 100 Th. kalten Wassers.

Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ entsteht bei der trockenen Destillation der Oleïnsäure, bei der Oxydation von Stearinsäure und Wallrath, beim Schmelzen der Ricinusölsäure mit Kalihydrat. Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 127° schmelzen.

Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$, durch Oxydation von Behenolsäure und Erucasäure erhalten, schmilzt bei 108° und ist in Wasser fast unlöslich.

Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$ findet sich in freiem Zustande in *Roccella tinctoria*. Bei 132° schmelzende Prismen.

Ungesättigte Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Säuren der Oxalsäurereihe in derselben Beziehung wie die Säuren der Acrylsäurereihe zu den Fettsäuren. Aehnlich den Acrylsäuren können sie aus den gesättigten Dicarbonsäuren durch Entziehung von 2H-Atomen erhalten werden, indem man auf die Monobromderivate mit Alkalien:

$$\underset{\text{Brombernsteinsäure}}{C_2H_3Br(CO_2H)_2} + KOH = \underset{\text{Fumarsäure}}{C_2H_2(CO_2H)_2} + KBr + H_2O,$$

oder auf die Dibromderivate mit Jodkalium einwirkt (v. S. 236). So entsteht aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure Fumarsäure:

$$C_2H_2Br_2(CO_2H)_2 + 2KJ = C_2H_2(CO_2H)_2 + 2KBr + J_2;$$

ferner aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure $C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$ Mesaconsäure $C_3H_4(CO_2H)_2$. Gewöhnlich gewinnt

man aber die ungesättigten Säuren aus den Oxydicarbonsäuren durch Abspaltung von Wasser (v. S. 236).

Eine synthetische Bildungsweise der Ester dieser Säuren besteht in der Condensation von Malonsäureester mit Aldehyden:

$$CH_3.CHO + CH_2(CO_2R)_2 = CH_3.CH{:}C(CO_2R)_2 + H_2O.$$

Zugleich werden hierbei Aethylidendimalonsäureester gebildet, aus denen gesättigte Dicarbonsäuren entstehen (Ann. 218, 156).

Die Isomerien der Säuren dieser Reihe bieten eigenthümliche Verhältnisse dar, die noch nicht aufgeklärt sind. Das niedrigste Glied der Reihe besitzt die Formel $C_2H_2(CO_2H)_2$, für welche, unseren jetzigen Anschauungen entsprechend, zwei Structurfälle möglich sind:

$$1)\ \begin{matrix} CH.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{matrix} \quad \text{und} \quad 2)\ \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} \end{matrix},$$

von denen ersterer der Bernsteinsäure, letzterer der Isobernsteinsäure entspricht. Es sind nun zwei Säuren der Formel $C_2H_2(CO_2H)_2$ bekannt — die Maleïnsäure und die Fumarsäure. Ihrer Fähigkeit nach, ein Anhydrid zu bilden, kommt der Maleïnsäure die erstere Structurformel zu (die Annahme, dass in ihr ein zweiwerthiges C-Atom enthalten sei, giebt keine Erklärung für ihr Verhalten). Alsdann würde die Fumarsäure nach der zweiten Formel constituirt sein. Es sprechen hierfür einige synthetische Bildungsweisen beider Säuren (s. S. 425). Indessen scheint es, den meisten Umwandlungen nach, dass die Furmarsäure dieselbe Structurformel besitzt wie die Maleïnsäure, dass die Säure $CH_2{:}C(CO_2H)_2$ wenig beständig und leicht polymerisirbar ist, und dass zwischen Maleïnsäure und Fumarsäure ähnliche Verhältnisse obwalten, wie bei den Crotonsäuren (s. S. 240) und einigen anderen isomeren Verbindungen, welche in unseren jetzigen Structurformeln keinen Ausdruck finden. Eine Entscheidung dieser Fragen ist durch die vielfach leicht eintretenden Umlagerungen der beiden Säuren in einander sehr erschwert (s. unten).

---

1) **Fumarsäure** und **Maleïnsäure** $C_2H_2\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ werden durch Destillation von Aepfelsäure gewonnen:

$$C_2H_3(OH)(CO_2H)_2 = C_2H_2(CO_2H)_2 + H_2O;$$

im Rückstande hinterbleibt Fumarsäure, während Maleïnsäure und Maleïnsäureanhydrid übergehen (Ber. 12, 2281). Die beiden letzteren entstehen besonders reichlich bei raschem

Erhitzen der Aepfelsäure, während durch längeres Erhitzen auf 150° vorherrschend Fumarsäure gebildet wird. Erhitzt man Maleïnsäure längere Zeit auf 130°, so geht sie in Fumarsäure über; destillirt man Fumarsäure, so zerfällt sie in Wasser und Maleïnsäureanhydrid. Bei der Electrolyse der conc. Lösung der Natriumsalze bilden beide Säuren Acetylen (vergl. S. 71):

$$C_2H_2(CO_2H)_2 = C_2H_2 + 2CO_2 + H_2.$$

Synthetisch ist die Maleïnsäure (ihr Ester) aus Dichloressigsäureester $CHCl_2.CO_2.C_2H_5$ beim Erhitzen mit Silber oder Natrium erhalten worden. Die Fumarsäure entsteht aus $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure (welche α-Chloracrylsäure $CH_2:CCl.CO_2H$ bildet, s. S. 238) durch Einwirkung von Cyankalium und Kalilauge. Beide Synthesen sprechen dafür, dass der Maleïnsäure die erste, der Fumarsäure aber die zweite Formel (s. S. 424) zukommt. Diesem Schlusse steht jedoch entgegen, dass aus β-Dibrompropionsäure (welche α-Bromacrylsäure $CH_2:CBr.CO_2H$ giebt, s. S. 238) mittelst Cyankalium und Kalilauge Maleïnsäure, aus Chloraethenyltricarbonsäureester $C_2H_2Cl(CO_2.C_2H_5)_3$ aber Fumarsäure gebildet wird (Ber. **13**, 100 u. 2163); ferner, dass aus Dichloressigsäure und Malonsäure Fumarsäure entsteht (Ann. **218**, 169).

Die **Fumarsäure** findet sich in freiem Zustande in vielen Pflanzen, so im isländischen Moos, in *Fumaria officinalis*, in einigen Pilzen. Sie entsteht beim Erhitzen von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Jodkaliumlösung; ferner aus Monobrombernsteinsäure beim Erhitzen und aus Sulfobernsteinsäure beim Schmelzen mit Kali. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich und wird aus den Lösungen ihrer Alkalisalze durch Mineralsäuren als weisses krystallinisches Pulver ausgeschieden. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in kleinen gestreiften Prismen. Sie schmeckt stark sauer und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt nur schwierig, sublimirt gegen 200°, indem sie grösstentheils in Maleïnsäureanhydrid und Wasser zerfällt. Durch Natriumamalgam, HJ-Säure und andere Reductionsmittel wird sie in gew. Bernsteinsäure umgewandelt. Metallisches Zink vereinigt sich mit Fumarsäure bei Gegenwart von Wasser zu bernsteinsaurem Zink: $C_4H_4O_4 + Zn = C_4H_4O_4Zn$.

Mit rauchender HBr-Säure bildet die Fumarsäure bei 100° Monobrombernsteinsäure. Mit Brom (und Wasser) vereinigt sie sich bei gew. Temperatur sehr langsam, schnell beim

Erhitzen auf 100°, zu Dibrombernsteinsäure. Mit Natronlauge auf 100° oder mit Wasser auf 150—200° erhitzt, bildet Fumarsäure inact. Aepfelsäure, welche bei 135° in Wasser und Maleïnsäure zerfällt. Durch Oxydation von Fumarsäure mit MnO_4K entsteht Traubensäure, während aus Maleïnsäure inactive Weinsäure gebildet wird (Ber. **14**, 713).

Die Salze der Fumarsäure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser sehr schwer löslich. Das Silbersalz $C_4H_2O_4Ag_2$ ist ganz unlöslich; es wird daher auch aus ganz verdünnten Lösungen alle Fumarsäure durch Silbernitrat gefällt.

Die Ester der Fumarsäure entstehen aus fumarsaurem Silber mittelst der Alkyljodide, und beim Einleiten von HCl in die alkoholischen Lösungen von Fumarsäure und Maleïnsäure (Ber. **12**, 2283). Sie verbinden sich ebenso leicht mit 2Br (zu Dibrombernsteinsäureestern) wie die Maleïnsäurederivate.

Der Methylester $C_2H_2(CO_2.CH_3)_2$ bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 102° und siedet bei 192°. Der Aethylester, auch aus Aepfelsäureester mittelst PCl_3 entstehend, ist flüssig und siedet bei 218°.

Maleïnsäure krystallisirt in grossen Prismen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und besitzt einen eigenthümlichen Geschmack. Sie schmilzt bei 130° und destillirt bei 160°, unter theilweiser Zersetzung in ihr Anhydrid und Wasser. Beim längeren Erhitzen auf 130°, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, mit HBr- und HJ-Säure geht sie in Fumarsäure über. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in gew. Bernsteinsäure übergeführt. Zink löst sich in wässeriger Maleïnsäure ohne Wasserstoffentwickelung zu maleïnsaurem und saurem bernsteinsaurem Zink:

$$3C_4H_4O_4 + 2Zn = C_4H_2O_4Zn + (C_4H_4O_4)_2H_2Zn.$$

Mit rauchender HBr-Säure vereinigt sich Maleïnsäure schon bei 0° zu Monobrombernsteinsäure; zugleich entsteht in aequivalenter Menge Fumarsäure. Mit Brom (und Wasser) bildet sie schon bei gew. Temperatur Isodibrombernsteinsäure und Fumarsäure.

Die Ester der Maleïnsäure entstehen aus maleïnsaurem Silber mittelst der Alkyljodide; bei Anwesenheit von Spuren von Jod werden sie beim Erwärmen in Fumarsäureester verwandelt. Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösungen von Maleïnsäure entstehen ebenfalls Fumarsäureester. Mit Brom verbinden sie sich

zu Dibrombernsteinsäureestern, indem zunächst wahrscheinlich Fumarsäureester gebildet werden.

Der Methylester $C_2H_2(CO_2.CH_3)_2$ ist flüssig und siedet bei 205°. Der Aethylester siedet bei 225°.

Maleïnsäure-anhydrid $C_4H_2O_3 = C_2H_2<^{CO}_{CO}>O$ ensteht beim Destilliren von Maleïnsäure oder Fumarsäure oder leichter beim Erhitzen von Maleïnsäure mit Acetylchlorid (v. S. 401); man reinigt es durch Krystallisation aus Chloroform (Ber. **12**, 2281 u. **14**, 2546). Es krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 53° (60°) und siedet bei 202° (196°). Mit Wasser verbindet es sich wieder zu Maleïnsäure, mit Brom bei 100° zu Isodibrombernsteinsäure-anhydrid.

Brommaleïnsäure $C_4H_3BrO_4$ entsteht durch Kochen von dibrombernsteinsaurem Baryum oder der freien Säure mit Wasser; leicht lösliche Prismen, die bei 128° schmelzen. **Bromfumarsäure** $C_4H_3BrO_4$, Isobrommaleïnsäure genannt, entsteht aus Isodibrombernsteinsäure oder deren Baryumsalz durch Kochen mit Wasser; ferner durch Addition von HBr zu Acetylendicarbonsäure (S. 432). Sie bildet in Wasser leicht lösliche Blätter, die bei 177—178° schmelzen.

Brommaleïnsäure und Bromfumarsäure verhalten sich gegen Brom und HBr ganz wie Maleïnsäure und Fumarsäure. Beim Kochen mit verdünnter HBr-Säure geht die Brommaleïnsäure in Bromfumarsäure über; ebenso werden auch ihre Ester beim Erwärmen mit Jod in Bromfumarsäureester verwandelt. Durch Natriumamalgam werden beide in Fumarsäure und dann in Bernsteinsäure verwandelt. Beim Destilliren zerfallen beide in Wasser und Brommaleïnsäure-anhydrid C_4HBrO_3, das mit Wasser leicht Brommaleïnsäure bildet (Ann. **195**, 56).

Dibrommaleïnsäure $C_2Br_2(CO_2H)_2$ entsteht beim Bromiren von Bernsteinsäure und durch Oxydation der sog. Mucobromsäure mittelst Bromwasser, Silberoxyd oder Salpetersäure. Sie ist sehr leicht löslich, schmilzt bei 120—125° und geht leicht in ihr Anhydrid $C_2Br_2(CO)_2O$ über, das bei 115° schmilzt und in Nadeln sublimirt (Ber. **13**, 736). Ihr Halbaldehyd ist die sog. **Mucobromsäure** $C_4H_2Br_2O_3 = C_2Br_2<^{CO_2H}_{CHO}$, welche aus Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$ durch Einwirkung von Bromwasser gebildet wird. Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 120°. Durch Oxydation bildet sie Dibrommaleïnsäure; durch Baryt entstehen Malonsäure, Dibromacrylsäure und Brompropiolsäure.

Der Dialdehyd der Dibrommaleïnsäure $C_2Br_2<^{CHO}_{CHO}$ entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf Dibrombrenzschleimsäure $C_5H_2Br_2O_3$. Er schmilzt bei 88° und giebt durch Oxydation Mucobromsäure.

Dichlormaleïnsäure $C_2Cl_2(CO_2H)_2$. Ihr **Imid** $C_2Cl_2<^{CO}_{CO}>NH$ entsteht aus Perchlorpyrocoll und aus Succinimid (S. 414) durch Erhitzen im Chlorstrom, und bildet bei 179° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Kalilauge entsteht aus dem Imid die Dichlormaleïnsäure, welche zerfliessliche Krystalle bildet und beim Erhitzen in ihr Anhydrid $C_2Cl_2(CO)_2O$ übergeht, das bei 120° schmilzt. Durch Erhitzen mit Wasser wird das Imid unter Abspaltung von CO_2 in α-Dichloracrylsäure verwandelt (Ber. 16, 2394, 17, 553).

Der Halbaldehyd der Dichlormaleïnsäure, die sog. **Mucochlorsäure** $C_2Cl_2<^{CHO}_{CO_2H}$ entsteht durch Einwirkung von Chlorwasser auf Brenzschleimsäure, schmilzt bei 125° und wird durch Alkalien in Ameisensäure und α-Dichloracrylsäure zerlegt.

---

2) Säuren $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$.

Es sind 5 ungesättigte Dicarbonsäuren dieser Formel bekannt: Aethylidenmalonsäure, Glutaconsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure und Crotaconsäure; die Structur der 4 letzteren Säuren ist noch nicht ermittelt. Die sog. Vinylmalonsäure, aus Aethylenbromid und Malonsäureester erhalten, ist identisch mit der vom Trimethylen derivirenden α-Trimethylendicarbonsäure.

Aethylidenmalonsäure $CH_3.CH:C(CO_2H)_2$ ist bisher nur als Aethylester erhalten worden. Derselbe entsteht durch Condensation von Malonsäureester mit Aethylaldehyd beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (v. S. 424). Er siedet gegen 220°, unter 21 mm. Druck bei 118—120°. Durch Verseifen mit Barytwasser entsteht aus ihm eine Oxydicarbonsäure $C_3H_5(OH)(CO_2H)_2$. Mit Malonsäureester vereinigt er sich beim Erhitzen zu Aethylidendimalonsäureester (Ann. 218, 161).

Glutaconsäure $CH<^{CH_2.CO_2H}_{CH.CO_2H}$ entsteht durch Verseifen mit Salzsäure aus dem Dicarboxylglutaconsäureester (erhalten aus Malonsäureester und Chloroform, Ann. 222, 249). Sie schmilzt bei 132° und bildet mit Natriumamalgam Glutarsäure.

Citraconsäure und Itaconsäure stehen ihrem Verhalten nach in ähnlicher Beziehung zur Mesaconsäure, wie Maleïnsäure zur Fumarsäure. Aehnlich der Maleïnsäure geben sie Anhydride, während Mesaconsäure beim Destilliren in das Anhydrid der Citraconsäure übergeht.

Citraconsäure und Itaconsäure entstehen bei der Destillation von Citronensäure, wobei zunächst Aconitsäure $C_3H_3(CO_2H)_3$ (s. diese) gebildet wird, welche weiter durch Abspaltung von Wasser und CO_2 in Itaconsäure- und Citraconsäure-anhydrid übergeht: $C_6H_8O_6 = C_5H_4O_3 + H_2O + CO_2$. Im Destillat finden sich beide Anhydride, von denen das erstere sich mit Wasser leicht zu Itaconsäure verbindet (Ber. 13, 1541). Die freie Itaconsäure zerfällt beim Destilliren in Wasser und Citraconsäureanhydrid, welches beim Erwärmen mit Wasser in die Säure übergeht. Erhitzt man Citraconsäure längere Zeit auf 100° oder die wässerige Lösung auf 130°, so geht sie in Itaconsäure über. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder mit conc. Halogenwasserstoffsäuren wird dagegen Citraconsäure in die schwerlösliche Mesaconsäure verwandelt.

Mit Chlor und Brom und den Halogenwasserstoffen verbinden sich Citra-, Ita- und Mesaconsäure zu Derivaten der Brenzweinsäure (s. S. 420); hierbei reagiren die beiden ersteren Säuren schon in der Kälte, die Mesaconsäure aber (ähnlich wie Fumarsäure) erst beim Erhitzen. Durch nascirenden Wasserstoff werden alle drei Säuren in ein und dieselbe Brenzweinsäure verwandelt. Bei der Electrolyse ihrer Natriumsalze (v. S. 71) zerfallen die 3 Säuren nach der Gleichung

$$C_3H_4(CO_2H)_2 = C_3H_4 + 2CO_2 + H_2,$$

wobei aus Citraconsäure und Itaconsäure gew. Allylen $CH_3.C:CH$, aus Itaconsäure aber Isoallylen (S. 74) gebildet wird.

Citraconsäure $C_5H_6O_4$ wird aus ihrem Anhydride durch Erwärmen mit Wasser gewonnen. Sie krystallisirt in glänzenden Prismen, die an der Luft zerfliessen, und schmilzt bei 80°. Beim Destilliren zerfällt sie in Wasser und ihr Anhydrid. **Citraconsäure-anhydrid** $C_5H_4O_3$ entsteht auch beim Erwärmen der Säure mit Acetylchlorid und wird durch wiederholte Destillation des aus Citronensäure entstehenden Destillates (s. oben) gewonnen. Eine ölige Flüssigkeit, die bei 213—214° unter theilweiser Umwandlung in Xeronsäureanhydrid (s. unten) siedet; verbindet sich mit Wasser beim Erwärmen zu Citraconsäure.

Itaconsäure $C_5H_6O_4$ wird am besten durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit 3—4 Th. Wasser auf 150° erhalten. Sie krystallisirt in rhombischen Octaëdern, löst sich in 17 Th. Wasser von 10°, schmilzt bei 161° und zerfällt beim Destilliren in Wasser und Citraconsäureanhydrid. **Itaconsäure-anhydrid** $C_5H_4O_3$ wird durch Erwärmen von Itaconsäure mit Acetylchlorid erhalten (Ber. 13, 1541). Es krystallisirt aus Chloroform in rhombischen Prismen, schmilzt bei 68° und destillirt im luftverdünnten Raum unverändert, bei gew. Druck aber als Citraconsäureanhydrid über; in Wasser löst es sich zu Itaconsäure.

Mesaconsäure $C_5H_6O_4$ entsteht auch beim Erhitzen von Citra- und Itaconsäure mit wenig Wasser auf 200°, und wird durch Eindampfen von Citraconsäureanhydrid mit verdünnter Salpetersäure gewonnen (Ann. **188**, 73). Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich (in 47 Th. bei 18°), krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 202° und zerfällt bei 250° in Citraconsäureanhydrid und Wasser.

Ueber die Ester der Citra-, Ita- und Mesaconsäure siehe Ber. **14**, 2785.

Crotaconsäure $C_5H_6O_4$ ist aus β-Chlorcrotonsäure (S. 240) mittelst Cyankalium erhalten worden. Sie schmilzt bei 119° und zerfällt gegen 130° in CO_2 und Crotonsäure.

---

3) **Säuren** $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$ *).

Allylmalonsäure $CH_2{:}CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$, aus Malonsäureester mittelst Jodallyl entstehend, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 103° (Ann. **216**, 52). Durch Einwirkung von HBr-Säure wird sie in *Carbovalerolactonsäure* $C_6H_6O_8$ (das Lacton der γ-Oxypropylmalonsäure) verwandelt (v. S. 347):

$$CH_2{:}CH.CH_2.CH\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix}CH_3.CH.CH_2.CH.CO_2H.\\ \quad | \qquad\qquad | \\ \quad O\text{———}CO\end{matrix}$$

Letztere bildet eine in Wasser leicht lösliche, dicke Flüssigkeit. Beim Erhitzen auf 200° wird sie in CO_2 und Valerolacton (S. 362) gespalten.

Hydromuconsäure $\begin{matrix}CH.CH_2.CO_2H\\ \| \\ CH.CH_2.CO_2H\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die *Chlormuconsäure* $C_6H_4Cl_2O_4$, welche aus Schleimsäure erhalten wird, indem man letztere mit PCl_5 erwärmt und das zunächst gebildete Chlorid $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$ mit Wasser zerlegt. Sie bildet grosse Prismen, ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 195°. Mit Natriumamalgam geht sie in Adipinsäure, mit Brom in Dibromadipinsäure über.

Dimethylfumarsäure (?) $\begin{matrix}CH_3.C.CO_2H\\ \| \\ CH_3.C.CO_2H\end{matrix}$, *Pyrocinchonsäure*, ist nur in ihren Salzen und Aethern bekannt, indem sie, aus letzterm ausgeschieden, sogleich in ihr *Anhydrid* $C_6H_6O_3$ zerfällt. Letzteres entsteht durch Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (neben Terebinsäure), durch Erhitzen von Cinchonsäure $C_7H_6O_5$ (unter Abspaltung von CO_2) und aus α-Dichlorpropionsäure

---

*) Isomer mit diesen ungesättigten Säuren ist die Tetramethylendicarbonsäure.

$CH_3.CCl_2.CO_2H$ beim Erhitzen mit reducirtem Silber (Ber. **15**, 1320, 2347). Das Anhydrid krystallisirt aus Wasser in grossen perlmutterglänzenden Blättern, schmilzt bei 96⁰ und destillirt bei 223⁰. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt Alkalicarbonate. Die Salze besitzen die Formel $C_6H_6O_4Me_2$; Eisenchlorid färbt ihre Lösungen dunkelroth. Mit Chromsäuremischung oxydirt, zerfällt es in 2 Mol. Essigsäure und $2CO_2$. Durch Natriumamalgam oder Erhitzen mit HJ-Säure wird es in die unsymm. Dimethylbernsteinsäure (S. 421) verwandelt, wobei eine Atomumlagerung stattfindet (Ber. **15**, 2013).

---

4) **Säuren** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$.

Allylbernsteinsäure $C_3H_5.CH\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CO_2H}$ entsteht aus Allylaethenyltricarbonsäure $C_3H_5.C_2H_2(CO_2H)_3$ durch Abspaltung von CO_2 (Ber. **16**, 335). Sie krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 94⁰ und geht, über 140⁰ erhitzt, in ihr Anhydrid $C_7H_8O_3$ über — ein gegen 250⁰ siedendes Oel. Durch Einwirkung von HBr-Säure wird sie in **Carbocaprolactonsäure** $C_7H_{10}O_5$, das Lacton der γ-Oxypropylbernsteinsäure, übergeführt:

$$CH_2{:}CH.CH_2.CH\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CO_2H} \quad \text{giebt} \quad \underset{O\text{———}CO}{CH_3.CH.CH_2.CH.CH_2.CO_2H.}$$

Letztere schmilzt bei 69⁰ und destillirt unzersetzt gegen 260⁰.

Teraconsäure $(CH_3)_2C{:}C\langle{}^{CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$ entsteht in geringer Menge (neben Brenzterebinsäure, S. 242) bei der Destillation von Terebinsäure (Ann. **208**, 50) und wird durch Einwirkung von Natrium auf Terebinsäureester gewonnen (Ann. **220**, 254). Sie schmilzt bei 162⁰ unter Zersetzung in Wasser und ihr Anhydrid $C_7H_8O_3$, das gegen 275⁰ siedet und sich mit Wasser wieder zu Teraconsäure verbindet. Durch HBr-Säure oder Erwärmen mit Schwefelsäure wird sie in die isomere Terebinsäure (eine Lactonsäure, s. diese) übergeführt (Ann. **220**, 267):

$$\underset{\text{Teraconsäure}}{(CH_3)_2C{:}C\langle{}^{CO_2H}_{CH_2.CO_2H}} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Terebinsäure.}}{\underset{O\text{———}CO}{(CH_3)_2C.CH\langle{}^{CO_2H}_{CH_2}}}$$

5) **Xeronsäure** $C_8H_{12}O_4$ oder **Diaethylfumarsäure** $\begin{matrix} C_2H_5.C.CO_2H \\ \| \\ C_2H_5.C.CO_2H \end{matrix}$ (Ber. **15**, 1321) ist der Dimethylfumarsäure sehr ähnlich und zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sogleich in Wasser und ihr Anhydrid $C_8H_{10}O_3$. Letzteres entsteht beim Destilliren von Citraconsäureanhydrid und bildet ein in Wasser schwer lösliches Oel, das bei 242⁰ siedet.

Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4 = \begin{matrix} C.CO_2H \\ ||| \\ C.CO_2H \end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung auf Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, die schon an der Luft entweichen; die wasserfreie Säure krystallisirt mit Aether in dicken Tafeln und schmilzt bei 175° unter Zersetzung. Mit den Halogenwasserstoffsäuren verbindet sich die Acetylendicarbonsäure zu Halogenfumarsäuren $C_4H_3XO_4$ (S. 427, Ber. **15**, 2694). Das primäre Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure C_4HKO_4 ist in Wasser schwer löslich und wird beim Erwärmen in CO_2 und propiolsaures Kalium (S. 245) zerlegt.

Diallylmalonsäure $(C_3H_5)_2C{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$, aus Malonsäureester, schmilzt bei 133° und wird durch HBr-Säure in das entsprechende Dilacton $C_9H_{12}O_4$ übergeführt, welches bei 106° schmilzt (Ann. **216**, 67). Beim Erhitzen zerfällt sie in CO_2 und Diallylessigsäure (S. 246).

Carbamide der Dicarbonsäuren.

Die Harnstoffderivate oder Carbamide (Ureïde) der Dicarbonsäuren sind denen der zweiwerthigen Säuren ganz analog (v. S. 390). Werden 2 H-Atome im Harnstoff durch die Säureradicale ersetzt, so resultiren die eigentlichen Ureïde, welche bei der Einwirkung von Alkalien zunächst in die sog. Ursäuren übergehen:

$$\underset{\text{Oxalylharnstoff}}{CO{<}\begin{matrix} NH_CO \\ | \\ NH_CO \end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Oxalursäure.}}{CO{<}^{NH.CO.CO.OH}_{NH_2}}$$

Letztere zerfallen weiter in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und die Säure, während aus den Ureïden der zweiwerthigen Säuren Amidosäuren entstehen. Die meisten Ureïde sind zuerst als Zersetzungsproducte der Harnsäure erhalten worden.

Oxalylharnstoff $C_3H_2N_2O_3 = CO{<}\begin{matrix} NH.CO \\ | \\ NH.CO \end{matrix}$, **Parabansäure**, entsteht durch energische Oxydation von Harnsäure und Alloxan (v. S. 437) und wird durch Verdampfen der Lösung von Harnsäure in 3 Th. gew. Salpetersäure erhalten (Ann. **172**, 74). Synthetisch wird er durch Einwirkung von $POCl_3$ auf ein Gemenge von Harnstoff und Oxalsäure gebildet.

Er löst sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, und krystallisirt in Nadeln oder Prismen; unter gewissen Bedingungen scheidet er sich mit 1 Mol. Wasser in grossen Krystallen ab, die erst bei 150° das Wasser verlieren. Der Oxalylharnstoff reagirt sauer, besitzt einen säureartigen Charakter, da er zwei an Carbonyle gebundene Imidgruppen enthält (s. S. 414) und wird gew. Parabansäure genannt.

Die Salze der Parabansäure sind meist sehr unbeständig und werden durch Wasser sogleich in Oxalursäure-Salze übergeführt. Die primären Alkalisalze, wie $C_3HKN_2O_3$, werden als krystallinische Niederschläge gefällt, wenn man zu der Lösung von Parabansäure in absol. Alkohol Kalium- oder Natriumaethylat hinzufügt. Das Disilbersalz $C_3Ag_2N_2O_3$ wird aus den Lösungen der Säure durch Silbernitrat als krystallinischer Niederschlag gefällt.

Methylparabansäure $C_3H(CH_3)N_2O_3$ entsteht durch Kochen von Methylharnsäure oder Methylalloxan mit Salpetersäure, oder von Theobromin mit Chromsäuremischung. Sie ist auch in Aether löslich und krystallisirt in Prismen, die bei 149,5° schmelzen. Durch Alkalien wird sie in Methylharnstoff und Oxalsäure gespalten.

Dimethylparabansäure $C_3(CH_3)_2N_2O_3$, **Cholestrophan**, entsteht aus Theïn beim Kochen mit Salpetersäure, Chlorwasser oder Chromsäuremischung, ferner aus parabansaurem Silber $C_3Ag_2N_2O_3$ beim Erwärmen mit Methyljodid. Krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 145° und destillirt gegen 276°. Durch Alkalien wird sie in Oxalsäure und Dimethylharnstoff gespalten, welcher weiter in CO_2 und 2 Mol. $CH_3.NH_2$ zerfällt.

Oxalursäure $C_3H_4N_2O_4 = CO\begin{matrix}\diagup NH.CO.CO_2H \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$. Ihre Salze entstehen durch Einwirkung von Basen auf Parabansäure, sind in Wasser schwer löslich und scheiden sich meist krystallinisch ab. Das Ammoniumsalz $C_3H_3(NH_4)N_2O_4$ und das Silbersalz $C_3H_3AgN_2O_4$ krystallisiren in glänzenden Nadeln. Die freie Oxalursäure wird aus ihren Salzen durch Mineralsäuren als schwerlösliches krystallinisches Pulver abgeschieden. Beim Kochen mit Alkalien oder Wasser zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure; beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 200° wird sie wieder in Parabansäure übergeführt.

Ihr Aethylester $C_3H_3(C_2H_5)N_2O_4$ entsteht aus dem Silbersalz mittelst Aethyljodid und ist synthetisch durch Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Harnstoff erhalten worden:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COCl\\ |\\ CO_2.C_2H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup NH.CO.CO_2.C_2H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HCl.$$

Er krystallisirt aus heissem Wasser in feinen glänzenden Nadeln, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen. Versetzt man die wässerige Lösung mit Ammoniak und Silbernitrat, so wird parabansaures Silber gefällt.

Oxaluramid $C_3H_5N_3O_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH.CO.CO.NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, Oxalan, entsteht aus Oxalursäureester beim Erhitzen mit Ammoniak, und beim Schmelzen von Harnstoff mit Oxaminsäureester $CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. Es scheidet sich als krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ab, und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Harnstoff, NH_3 und Oxalsäure.

Glyoxalylharnstoff $C_3H_4N_2O_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH.CH.OH\\ \quad\quad |\\ \diagdown NH.CO\end{matrix}$, **Allantursäure**, das Ureïd der Glyoxalsäure $CH(OH)_2.CO_2H$, entsteht aus Allantoïn beim Erwärmen mit Barytwasser oder PbO_2 und durch Oxydation von Glycolylharnstoff (Hydantoïn. S. 390). Eine zerfliessliche, in Alkohol unlösliche amorphe Masse; bildet mit 1 Aeq. der Basen Salze. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Wasser zerfällt er in Harnstoff und Glyoxalsäure, die sich weiter in Glycolsäure und Oxalsäure umsetzt (v. S. 354).

Ein Diureïd der Glyoxalsäure ist das **Allantoïn** $C_4H_6N_4O_3$, das im Harne saugender Kälber, in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im menschlichen Harn nach dem Genuss von Gerbsäure vorkommt. Künstlich entsteht es beim Erhitzen von Glyoxalsäure (wie auch von Mesoxalsäure $CO(CO_2H)_2$) mit Harnstoff auf 100°:

$$2\,CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CHO\\ |\\ CO.OH\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup NH.CH.NH\diagdown\\ \quad\quad |\\ \diagdown NH.CO\;NH_2\diagup\end{matrix}CO + 2H_2O.$$

In ähnlicher Weise entsteht aus Harnstoff und Brenztraubensäure der Körper $C_5H_8N_4O_3$ (Pyruvil).

Man gewinnt das Allantoïn durch Oxydation von Harnsäure mittelst PbO_2, MnO_2, rothem Blutlaugensalz oder mit alkalischer Chamäleonlösung (Ber. 7, 227):

$$C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_6N_4O_3 + CO_2.$$

Das Allantoïn krystallisirt in glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es reagirt neutral, löst sich aber in Alkalien zu Salzen. Ammoniakalische Silbernitratlösung fällt die Verbindung $C_4H_5AgN_4O_3$ als weisses Pulver aus. Beim Kochen mit Barytwasser zersetzt es sich in CO_2, NH_3, Oxalsäure und Glycolylharnstoff (Hydantoïn). Durch Natriumamalgam wird das Allantoïn in **Glycoluril** $C_4H_6N_4O_2$

verwandelt; kleine Octaëder, die in Wasser schwer löslich sind. Ammoniakalische Silberlösung fällt aus den Lösungen einen gelben Niederschlag von $C_4H_4Ag_2N_4O_2$. Beim Kochen mit Säuren zerfällt Glycoluril in Harnstoff und Hydantoïn; beim Kochen mit Baryt in Harnstoff und Hydantoïnsäure.

Isomer mit Glycoluril ist **Acetylenharnstoff** $C_4H_6N_4O_2$, der bei Einwirkung von Salzsäure auf die wässerige Lösung von Glyoxal und Harnstoff in weissen Nadeln abgeschieden wird:

$$2\,CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CHO\\ |\\ CHO\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup NH.CH.NH \diagdown\\ \quad | \\ \diagdown NH.CH.NH \diagup\end{matrix}CO + 2H_2O.$$

Malonylharnstoff $C_4H_4N_2O_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH.CO \diagdown\\ \diagdown NH.CO \diagup\end{matrix}CH_2$, **Barbitursäure**, entsteht aus Alloxantin (S. 439) beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und aus Dibrombarbitursäure durch Einwirkung von Natriumamalgam. Synthetisch wird er durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff mit $POCl_3$ auf 100° gebildet. Er krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Mol. H_2O in grossen Prismen und wird beim Kochen mit Alkalien in Malonsäure und Harnstoff gespalten.

Im Malonylharnstoff kann ähnlich wie in der Malonsäure der Wasserstoff der Gruppe CH_2 leicht durch Brom, NO_2 und die Isonitrosogruppe ersetzt werden. Auch in seinen Salzen sind die Metalle an Kohlenstoff gebunden und können durch Alkyle vertreten werden (Ber. **14**, 1643, **15**, 2846).

Fügt man zu der Lösung von Barbitursäure in Ammoniak Silbernitrat, so wird das Silbersalz $C_4H_2Ag_2N_2O_3$ als weisser Niederschlag gefällt, aus welchem mittelst Methyljodid **Dimethylbarbitursäure** $CO\begin{matrix}\diagup NH.CO \diagdown\\ \diagdown NH.CO \diagup\end{matrix}C(CH_3)_2$ gebildet wird. Letztere krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt noch nicht bei 200° und sublimirt leicht. Beim Kochen mit Alkalien wird sie in CO_2, NH_3 und Dimethylmalonsäure zerlegt. Die mit ihr isomere β-Dimethylbarbitursäure $CO\begin{matrix}\diagup N(CH_3).CO \diagdown\\ \diagdown N(CH_3).CO \diagup\end{matrix}CH_2$ entsteht aus Malonsäure und Dimethylharnstoff mittelst $POCl_3$ und schmilzt bei 123°.

Durch Einwirkung von Brom auf Barbitursäure, auf Nitro-, Isonitroso- und Amidobarbitursäure entsteht **Dibrombarbitursäure** $C_4H_2Br_2N_2O_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH.CO \diagdown\\ \diagdown NH.CO \diagup\end{matrix}CBr_2$, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und in Blättchen oder Prismen kry-

stallisirt. Beim Kochen mit Wasser geht sie in Mesoxalylharnstoff (Alloxan) über. Durch Natriumamalgam oder HJ wird sie in Barbitursäure verwandelt, durch Schwefelwasserstoff in Tartronylharnstoff (Dialursäure).

Nitrobarbitursäure $C_4H_3(NO_2)N_2O_3$, **Dilitursäure**, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Barbitursäure und durch Oxydation von Violursäure (Ber. **16**, 1135). Sie krystallisirt mit $3H_2O$ in farblosen Blättchen oder Prismen, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen. Sie vermag 3 Atome Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, bildet aber vorherrschend Salze mit nur 1 Aeq. der Metalle, die sehr beständig sind und durch Mineralsäuren meist nicht zerlegt werden.

Isonitroso-barbitursäure $C_4H_2(N.OH)N_2O_3$, **Violursäure**, entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Barbitursäure; aus der Lösung fällt man mit Baryumchlorid das rothe Baryumsalz und zerlegt letzteres mit Schwefelsäure. Ferner wird sie (nach der allgemeinen Bildungsweise der Isonitrosoverbindungen, s. S. 200) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Alloxan gebildet. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in gelben rhombischen Octaëdern. Mit 1 Aeq. der Metalle bildet sie blau-, violett- und gelbgefärbte Salze. Das Kaliumsalz $C_4H_2K(NO)N_2O_3 + 2H_2O$ krystallisirt in dunkelblauen Prismen und löst sich in Wasser mit violetter Farbe. Essigsaures Eisenoxyd färbt die Lösung dunkelblau. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt die Violursäure in Harnstoff und Isonitrosomalonsäure (S. 409).

Amidobarbitursäure $C_4H_3(NH_2)N_2O_3$ (**Uramil**, Dialuramid, Murexan) entsteht durch Reduction von Nitro- und Isonitrosobarbitursäure mit HJ-Säure, durch Kochen von Thionursäure mit Wasser, und wird aus Alloxantin beim Kochen mit Salmiaklösung gewonnen:

$$\underset{\text{Alloxantin}}{C_8H_4N_4O_7} + NH_3.HCl = \underset{\text{Uramil}}{C_4H_3(NH_2)N_2O_3} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + HCl$$

Das Alloxan bleibt in Lösung, während Uramil sich abscheidet. Es löst sich wenig in heissem Wasser und krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich an der Luft roth färben. Beim Kochen der Lösung mit Ammoniak entsteht Murexid (S. 440). Durch salpetrige Säure wird Uramil in Alloxan verwandelt:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH.CO \diagdown \\ \diagdown NH.CO \diagup\end{matrix}CH.NH_2 \quad \text{giebt} \quad CO\begin{matrix}\diagup NH.CO \diagdown \\ \diagdown NH.CO \diagup\end{matrix}CO.$$

Thionursäure $C_4H_5N_3SO_6 = CO\begin{matrix}\diagup NH.CO \diagdown \\ \diagdown NH.CO \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown SO_3H\end{matrix}$, Sulfamidobarbitursäure, entsteht aus Isonitrosobarbitursäure und aus Alloxan beim Erwärmen mit Ammoniumsulfit. Ihr Ammoniumsalz $C_4H_4(NH_4)N_3SO_6 + H_2O$ wird durch Kochen von Alloxan mit schwefliger Säure und Ammoniak erhalten und scheidet sich in glänzenden Schuppen ab. Die freie Thionursäure wird aus dem

Bleisalz durch H_2S abgeschieden und bildet eine leicht lösliche krystallinische Masse. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und Uramil.

Tartronylharnstoff $C_4H_4N_2O_4 = CO\langle{}^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle CH.OH$, **Dialursäure**, das Ureïd der Tartronsäure $CH(OH)(CO_2H)_2$, entsteht durch Reduction von Mesoxalylharnstoff (Alloxan) mit Zink und Salzsäure, und von Dibrombarbitursäure mit H_2S. Fügt man zu der wässerigen Lösung von Alloxan etwas CNH-Säure und Kaliumcarbonat, so scheidet sich dialursaures Kalium ab, während oxalursaures Kalium gelöst bleibt:

$$2C_4H_2N_2O_4 + 2KOH = \underset{\text{Dialurs. Salz}}{C_4H_3KN_2O_4} + \underset{\text{Oxalurs. Salz.}}{C_3H_3KN_2O_4} + CO_2$$

Die Dialursäure krystallisirt in Nadeln oder Prismen, reagirt stark sauer und bildet Salze mit 1 und 2 Aeq. der Metalle. An der Luft färbt sie sich roth, absorbirt Sauerstoff und geht in Alloxantin über: $2C_4H_4N_2O_4 + O = C_8H_4N_4O_7 + 2H_2O$.

Mesoxalylharnstoff $C_4H_2N_2O_4 = CO\langle{}^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle CO$, **Alloxan**, das Ureïd der Mesoxalsäure, entsteht durch gemässigte Oxydation von Harnsäure oder Alloxantin mit Salpetersäure oder Chlor und Brom.

Zur Darstellung trägt man in kalte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 allmählich Harnsäure ein, so lange noch eine Reaction stattfindet und lässt einige Zeit stehen. Der ausgeschiedene Krystallbrei von Alloxan wird auf einem Asbestfilter abgesaugt, im Wasserbade bis zur Entfernung aller Salpetersäure erwärmt und dann aus Wasser umkrystallisirt; in der Mutterlauge findet sich Alloxantin.

Alloxantin wird mit conc. Salpetersäure (sp. Gew. 1,46) befeuchtet, einige Tage stehen gelassen bis zur völligen Umwandlung in Alloxan (eine Probe muss sich in kaltem Wasser leicht lösen) und letzteres wie angegeben gereinigt.

Das Alloxan krystallisirt aus warmem Wasser mit 4 Mol. H_2O in grossen glänzenden rhombischen Prismen, die an der Luft unter Abscheidung von $3H_2O$ verwittern; das letzte Molecül Wasser findet sich, ähnlich wie in der Mesoxalsäure, fest gebunden (v. S. 410) und entweicht erst bei 150°. Aus einer heissen Lösung scheiden sich kleine beständige Krystalle mit $1H_2O$ ab. Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt stark

sauer und besitzt einen unangenehmen Geschmack. Die Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth. Eisenoxydulsalze färben die Lösung tief indigoblau. Fügt man zur wässerigen Lösung etwas CNH-Säure und Ammoniak, so zerfällt das Alloxan in CO_2, Dialursäure und Oxalur-amid (S. 434), das sich als weisser Niederschlag abscheidet (Reaction auf Alloxan).

Mit den primären Alkalisulfiten vereinigt sich Alloxan, ähnlich der Mesoxalsäure, zu krystallinischen Verbindungen, wie $C_4H_2N_2O_4.SO_3KH + H_2O$. Das reine Alloxan hält sich unverändert, bei Gegenwart von wenig Salpetersäure aber wird es in Alloxantin verwandelt. Durch Alkalien, Kalk oder Barytwasser wird es schon in der Kälte in Alloxansäure übergeführt. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmählich, schneller beim Kochen, in Alloxantin, Parabansäure und CO_2:

$$3C_4H_2N_2O_4 = \underset{\text{Alloxantin}}{C_8H_4N_4O_7} + \underset{\text{Oxalylharnstoff.}}{C_3H_2N_2O_3} + CO_2$$

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Alloxan zu Parabansäure (Oxalylharnstoff) und CO_2 oxydirt:

$$\underset{\text{Mesoxalylharnstoff}}{CO\left<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right>CO} + O = \underset{\text{Oxalylharnstoff}}{CO\left<\begin{matrix}NH.CO\\ |\\NH.CO\end{matrix}\right.} + CO_2,$$

indem der Rest der Mesoxalsäure, ähnlich wie die freie Mesoxalsäure (S. 410), leicht eine CO-Gruppe unter Bildung von Oxalyl abspaltet.

Durch Reductionsmittel, wie HJ-Säure, wird das Alloxan in der Kälte in Alloxantin, beim Erwärmen aber in Tartronylharnstoff (Dialursäure) übergeführt.

Methylalloxan $C_4H(CH_3)N_2O_4$ entsteht durch Oxydation von Methylharnsäure und wird durch Alkalien sogleich in Methylalloxansäure übergeführt. Durch Kochen mit Salpetersäure bildet es Methylparabansäure (S. 433).

Dimethylalloxan $CO(N.CH_3)_2C_3O_3$ entsteht durch Einwirkung von wässerigem Chlor (HCl-Säure und $KClO_3$) auf Theïn und durch vorsichtige Oxydation von Tetramethylalloxantin mit Salpetersäure; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt es als ein nicht krystallisirbarer Syrup. Es zeigt alle Reactionen des Alloxans. Durch H_2S wird es zu Tetramethylalloxantin (S. 439) reducirt. Durch energische Oxydation bildet es Dimethyloxalylharnstoff (S. 433).

Alloxansäure $C_4H_4N_2O_5 = CO\left<\begin{matrix}NH.CO.CO.CO.OH\\NH_2\end{matrix}\right.$ entsteht aus Alloxan durch Aufnahme von Wasser bei der Einwirkung von Basen in der Kälte. Fügt man zu der warmen

Lösung von Alloxan Barytwasser, so lange der zunächst entstehende Niederschlag sich beim Schütteln noch auflöst, so scheidet sich beim Erkalten alloxansaures Baryum $C_4H_2BaN_2O_5 + 4H_2O$ in feinen Nadeln aus. Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten bei 30—40° gewinnt man die freie Alloxansäure als eine strahlig krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Sie reagirt stark sauer, löst Zink auf und stellt eine zweibasische Säure dar, indem der Wasserstoff sowohl der Carboxyl- als auch der Imid-gruppe durch Metalle ersetzbar ist (s. S. 414). Beim Kochen der Salze mit Wasser zerfallen sie in Harnstoff und Salze der Mesoxalsäure.

Durch Zusammentritt von 2 Mol. der Ureïde der Dicarbonsäuren deriviren die Körper: Oxalantin, Alloxantin, Hydurilsäure und Purpursäure, welche man auch als Diureïde bezeichnet.

Oxalantin $C_6H_6N_4O_6$, **Leucoturssäure**, entsteht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Oxalylharnstoff: $2C_3H_2N_2O_3 + H_2 = C_6H_6N_4O_6$ und wird aus dem Zinksalz durch H_2S abgeschieden. Es bildet in Wasser schwer lösliche Krystallkrusten und reducirt ammoniakalische Lösungen von Silber und Quecksilber.

Alloxantin $C_8H_4N_4O_7$ entsteht aus Alloxan durch Reduction mit $SnCl_2$, Zink und Salzsäure, oder H_2S in der Kälte: $2C_4H_2N_2O_4 + H_2 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$; ferner beim Mengen der Lösungen von Alloxan und Dialursäure: $C_4H_2N_2O_4 + C_4H_4N_2O_4 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$. Am leichtesteu gewinnt man es durch Erwärmen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure (Ann. **147**, 367). Es krystallisirt aus heissem Wasser mit $3H_2O$ in kleinen harten Prismen und färbt sich in NH_3-haltiger Luft roth. Die Lösung reagirt sauer, wird durch Eisenchlorid und Ammoniak tief blau gefärbt und giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der beim Kochen in ein Gemenge der Baryumsalze von Alloxansäure und Dialursäure verwandelt wird.

Tetramethylalloxantin $C_8(CH_3)_4N_4O_7 = C_{12}H_{12}N_4O_7$, **Amalinsäure**, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chlorwasser auf Theïn, oder leichter durch Reduction von Dimethylalloxan (S. 438) mittelst Schwefelwasserstoff (Ann. **215**, 258):

$$2C_4(CH_3)_2N_2O_4 + H_2 = C_8(CH_3)_4N_4O_7 + H_2O.$$

Es bildet farblose, schwer lösliche Krystalle und färbt die Haut roth; durch Alkalien und Barytwasser wird es veilchenblau gefärbt. Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure oder durch Einwirkung von Chlor (Ann. **221**, 339) wird es wieder in Dimethyl-

alloxan übergeführt; durch energischere Oxydation entsteht Dimethylparabansäure.

Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6$. Ihr Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von Alloxantin mit verdünnter Schwefelsäure, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf 150°, und wird durch Erhitzen von wasserhaltigem Alloxan oder Alloxantin auf 170° gewonnen; durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Salzsäure erhält man die freie Säure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser mit $2H_2O$ in kleinen Prismen und stellt eine zweibasische Säure dar. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure oder ihrer Salze dunkelgrün. Durch gew. Salpetersäure wird sie in Nitro- und Nitrosobarbitursäure gespalten; durch rauchende Salpetersäure wird Alloxan gebildet.

Purpursäure $C_8H_5N_5O_6$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen durch Mineralsäuren sogleich in Alloxan und Uramil zerfällt Ihr Ammoniumsalz $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$ stellt das als Farbstoff angewandte **Murexid** dar. Dasselbe entsteht: beim Erhitzen von Alloxantin auf 100° in Ammoniakgas; beim Mengen ammoniakalischer Lösungen von Alloxan und Uramil:

$$C_4H_2N_2O_4 + C_4H_5N_3O_3 + NH_3 = C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O\,;$$

beim Eindampfen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Uebergiessen des Rückstandes mit Ammoniak (Murexidreaction). Am leichtesten gewinnt man es aus Uramil (Amidobarbitursäure) (S. 436). Man löst Uramil (4 Th.) in verdünntem Ammoniak, fügt Quecksilberoxyd (3 Th.) hinzu und erhitzt zum Kochen, wobei Quecksilber ausgeschieden wird und die Lösung sich dunkelroth färbt:

$$2C_4H_5N_3O_3 + O = C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O.$$

Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten Murexid ab.

Das Murexid krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in vierseitigen Tafeln oder Prismen von goldgrüner Farbe und löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. In Kalilauge löst es sich mit dunkelblauer Farbe; beim Kochen wird die Lösung unter Entwickelung von NH_3 entfärbt.

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$ findet sich im Muskelsafte, Blut und Harn namentlich der Carnivoren, während die Herbivoren meist Hippursäure abscheiden; ferner in den Excrementen der Vögel, Schlangen und Insecten. Beim Stehen von Harn an der Luft scheidet sich Harnsäure aus; in krankhaften Zuständen geschieht das auch im Organismus (Bildung von Harnsteinen und Gelenkconcretionen).

Künstlich ist die Harnsäure durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff (10 Th.) auf 200—230° erhalten worden (Ber. 15, 2678).

Am leichtesten gewinnt man die Harnsäure aus Guano und Schlangenexcrementen. Man kocht Guano mit heisser Boraxlösung (1 Th. Borax auf 120 Th. Wasser) und fällt aus dem Filtrate die Harnsäure durch Salzsäure. Oder man löst Guano, aus welchem durch verdünnte Salzsäure die Phosphate ausgezogen sind, in conc. Schwefelsäure (im gleichen Gewicht) beim Erwärmen und fällt die Harnsäure durch Eingiessen der Lösung in Wasser (12—15 Vol.). Zur Reinigung der gefärbten Harnsäure löst man sie in Kalilauge und leitet Kohlendioxyd ein, wodurch harnsaures Kalium gefällt wird, aus welchem man mittelst Salzsäure die Harnsäure abscheidet.

Oder man kocht Schlangenexcremente (harnsaures Ammoniak) mit verdünnter Kali- oder Natronlauge bis die Ammoniakentwickelung aufgehört, filtrirt die heisse Lösung und giesst das Filtrat in verdünnte Salzsäure.

Die Harnsäure wird aus ihren Salzen als weisses glänzendes Pulver gefällt, das aus kleinen Krystallschuppen besteht. Sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser; 1 Th. braucht zur Lösung 15000 Th. Wasser von 20°, 1800 Th. von 100°. Anwesenheit von Salzen, wie Natriumphosphat und Borax, erhöht sehr die Löslichkeit. Aus der Lösung in conc. Schwefelsäure wird sie durch Wasser wieder ausgefällt. Dampft man Harnsäure mit etwas Salpetersäure zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der durch Ammoniak purpurroth, durch Kali- und Natronlauge violett gefärbt wird (Murexidreaction, S. 440). Beim Erhitzen zerfällt die Harnsäure in NH_3, CO_2, Harnstoff und Cyanursäure.

Die Harnsäure verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, bildet aber vorherrschend Salze mit nur 1 Aeq. der Metalle. Die secundären Salze der Alkalien entstehen beim Lösen der primären Salze oder der freien Säure in Kali- und Natronlauge, reagiren stark alkalisch und werden durch CO_2 wie auch durch Wasser in primäre Salze zerlegt; leitet man durch die alkalische Lösung Kohlendioxyd, so werden die primären Salze gefällt. Mit den Alkalicarbonaten bildet die Harnsäure nur primäre Salze.

Das Dikaliumsalz $C_5H_2K_2N_4O_3$ scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in feinen Nadeln aus; löst sich in 40 Th. Wasser bei gew. Temperatur, leicht in Kalilauge. Das primäre Salz $C_5H_3KN_4O_3$ wird aus dem Dikaliumsalz als Gallerte gefällt, die bald pulverig wird, und ist in 800 Th. Wasser von 20° löslich. Das primäre Natriumsalz ist noch schwerer löslich. Das primäre Ammoniumsalz $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$ wird aus den Lösungen der andern Salze durch Salmiak als sehr schwer lösliches Pulver gefällt.

Methylharnsäure $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$ entsteht aus primärem harnsaurem Blei beim Erhitzen mit Methyljodid und Aether auf 160° und bildet in Wasser sehr schwer lösliche kleine Krystalle. Mit conc. Salzsäure auf 170° erhitzt, zerfällt sie in NH_3, CO_2, Methylamin und Glycocoll (s. Ber. 17, 330).

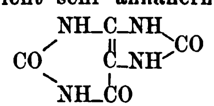
Dimethylharnsäure $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$, aus dem secundären Bleisalz, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das erst bei 160° entweicht, und giebt dieselben Zersetzungsproducte (aber 2 Mol. Methylamin). Beide Säuren vermögen primäre und secundäre Salze zu bilden, die denen der Harnsäure sich ganz analog verhalten.

Durch gemässigte Oxydation zerfällt die Dimethylharnsäure (analog der Harnsäure) in Methylalloxan und Methylharnstoff.

Durch gemässigte Oxydation, bei der Einwirkung kalter Salpetersäure oder von Kaliumchlorat und Salzsäure, zerfällt die Harnsäure in Mesoxalylharnstoff und Harnstoff:

$$C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = CO{<}^{NH.CO}_{NH.CO}{>}CO + {}^{H_2N}_{H_2N}{>}CO.$$

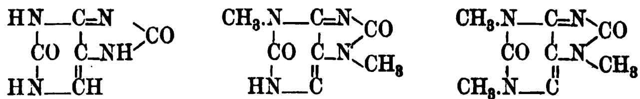
Ihre Structur entspricht sehr annähernd der Formel:



Die Existenz von 4 Imidgruppen NH verdeutlicht die Fähigkeit der Harnsäure und der Dimethylharnsäure mit 1 und 2 Aeq. der Metalle salzartige Verbindungen zu bilden.

In naher Beziehung zur Harnsäure stehen Guanin, Xanthin, Sarkin und Carnin, welche, gleich der Harnsäure, als Producte des regressiven Stoffwechsels im thierischen Organismus vorkommen. Ihnen sehr ähnlich sind die zwei Pflanzenstoffe Theobromin und Theïn, welche ihres basischen Charakters wegen auch zu den Pflanzenalkaloïden gerechnet werden.

Die Constitution des Xanthins, Theobromins und Theïns entspricht sehr annähernd den Formeln:



Xanthin Theobromin Theïn,

nach welchen sie als Diureïde einer Säure mit 3 C-Atomen (wie Mesoxalsäure) aufzufassen sind. Das Theobromin ist ein Dimethyl-, das Theïn ein Trimethyl-Xanthin, aus welchem sie durch Methylirung künstlich erhalten werden können. Besonders wichtig für die Aufklärung der Constitution ist die Spaltung des Theïns (bei der Einwirkung von Chlor) in Dimethyloxalylharnstoff (Dimethylalloxan, S. 438) und Methylharnstoff (s. ferner Ann. 221, 313):

$$\underset{\text{Theïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O + O_2 = \underset{\text{Dimethylalloxan}}{CO\begin{matrix}\diagup N(CH_3)\!-\!CO\diagdown \\ \diagdown N(CH_3)\!-\!CO\diagup\end{matrix}CO} + \underset{\text{Methylharnstoff.}}{\begin{matrix}H_2N\diagdown \\ (CH_3)HN\diagup\end{matrix}CO.}$$

Das Guanin wird durch salpetrige Säure in Xanthin übergeführt und giebt durch Spaltung Guanidin $\begin{matrix}H_2N\diagdown \\ H_2N\diagup\end{matrix}C{=}NH$; es ist daher als Xanthin aufzufassen, in welchem an Stelle eines Harnstoffrestes sich ein Guanidinrest befindet.

Xanthin und Sarkin können aus der Harnsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam gebildet werden, und stehen daher alle diese Körper in naher Beziehung zur Harnsäure — wie das durch die analogen Formeln verdeutlicht wird.

Guanin $C_5H_5N_5O$ findet sich in der Pancreasdrüse einiger Thiere und besonders reichlich im Guano.

Zur Gewinnung kocht man Guano mehrmals mit Kalkmilch aus, bis die Flüssigkeit nicht mehr braun gefärbt wird, wodurch Farbstoffe und einige Säuren entzogen werden; im Rückstande bleibt vorherrschend Harnsäure und Guanin. Man kocht denselben mit Sodalösung, filtrirt, fügt essigsaures Natrium hinzu und säuert stark mit Salzsäure an, wodurch Guanin mit etwas Harnsäure gefällt wird. Den Niederschlag löst man in kochender Salzsäure und fällt das Guanin mittelst Ammoniak.

Das Guanin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches amorphes Pulver. Es verbindet sich mit 1 und 2 Aeq. der Säuren zu krystallinischen Salzen, wie $C_5H_5N_5O.2HCl$. Auch mit Basen bildet es krystallinische Verbindungen. Silber-

nitrat fällt aus der salpetersauren Lösung einen krystallinischen Niederschlag von $C_5H_5N_5O.NO_3Ag$.

Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin übergeführt. Durch Kaliumchlorat und Salzsäure wird es in Parabansäure, Guanidin und CO_2 zerlegt (s. oben).

Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ findet sich in geringer Menge in vielen thierischen Secreten, so im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen. Es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanin (Ann. **215**, 309). Es bildet eine weisse amorphe Masse, die in kochendem Wasser etwas löslich ist und mit Säuren und Basen Verbindungen eingeht. Es löst sich leicht in kochendem Ammoniak; aus der Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung $C_5H_2Ag_2N_4O_2 + H_2O$. Die entsprechende Bleiverbindung wird beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° in Theobromin (Dimethylxanthin) übergeführt Beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure wird Xanthin (analog dem Theïn, S. 443) in Alloxan und Harnstoff gespalten.

Sarkin $C_5H_4N_4O$, Hypoxanthin, begleitet fast stets das Xanthin im thierischen Organismus, von welchem es sich besonders durch die Schwerlöslichkeit des HCl-Salzes unterscheidet. Es bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln und löst sich in Alkalien und Säuren. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$.

Carnin $C_7H_8N_4O + H_2O$ ist im Fleischextracte aufgefunden worden. Es ist ein in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver und bildet mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung. Durch Bromwasser oder Salpetersäure entsteht aus ihm Sarkin.

Theobromin $C_7H_8N_4O_2 = C_5H_2(CH_3)_2N_4O$, Dimethylxanthin, findet sich in den Cacaobohnen (von *Theobroma Cacao*) und entsteht künstlich durch Methylirung von Xanthin (s. oben).

Zur Darstellung kocht man zerkleinerte Cacaobohnen mit Wasser, fällt aus der Lösung durch basisches Bleiacetat Gerbsäure und andere Substanzen, und leitet in das Filtrat H_2S, um das Blei abzuscheiden. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand das Theobromin durch Alkohol ausgezogen.

Das Theobromin bildet ein krystallinisches Pulver von bitterm Geschmack, das auch in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist; in Ammoniak löst es sich ziemlich leicht auf. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es (gegen 290°) unzersetzt. Es reagirt neutral, löst sich aber in Säuren zu

krystallinischen Salzen, die durch viel Wasser zerlegt werden. Aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Silbernitrat bei längerem Kochen die Verbindung $C_7H_7AgN_4O_2$ als krystallinischer Niederschlag gefällt, welche beim Erhitzen mit Methyljodid in Methyltheobromin $C_7H_7(CH_3)N_4O_2$ d. h. Theïn übergeführt wird.

Theïn, Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2$, Methyltheobromin, Trimethylxanthin (S. 443), findet sich in den Blättern und Bohnen des Caffeebaumes ($^1/_2$ %), im Thee (2—4 %), im Paraguay-Thee (von *Ilex paraguayensis*) und in der Guarana (gegen 5 %) — reiner in der aus den Früchten von Paullinia sorbilis gewonnenen Masse. Man gewinnt aus diesen Substanzen das Theïn in ganz ähnlicher Weise wie das Theobromin. In geringer Menge findet sich Theïn auch im Cacao.

Das Theïn krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in langen seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, schmilzt bei 225° und sublimirt in höherer Temperatur. Es besitzt einen schwach bittern Geschmack und bildet mit starken Mineralsäuren Salze, die durch Wasser leicht zerlegt werden. Verdampft man die Lösung von wenig Theïn in Chlorwasser, so hinterbleibt ein rothbrauner Fleck, der sich in Ammoniakwasser mit schön violettrother Farbe löst.

Durch Natronlauge wird das Theïn in **Caffeïdincarbonsäure** $C_7H_{11}N_4O.CO_2H$ übergeführt, welche leicht in CO_2 und **Caffeïdin** $C_7H_{12}N_4O$ zerfällt (Ber. 16, 2309). Letzteres wird auch durch Kochen von Theïn mit Barytwasser erhalten, bildet eine leicht lösliche starke Base und zerfällt bei längerem Kochen in NH_3, Methylamin, Ameisensäure und Methylglycocoll. Ueber weitere Derivate des Theïns (Apocaffeïn, Caffursäure, Caffolin) s. Ann. 215, 261.

Durch Chlorwasser wird Theïn in Dimethylalloxan und Methylharnstoff gespalten (s. S. 443). Durch energischere Einwirkung von Chlor entsteht Dimethylparabansäure. Letztere entsteht auch durch Oxydation von Theïn mit Chromsäuremischung, während Theobromin Methylparabansäure giebt.

Dreiwerthige Verbindungen.

Die dreiwerthigen Verbindungen leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ganz in derselben Weise ab, wie die einwerthigen und zweiwerthigen Verbindungen, indem drei Wasserstoffatome durch drei einwerthige Gruppen ersetzt werden. Ihre Bildungs- und Umwandlungsweisen sind denen der ersteren ganz analog.

Durch Eintritt von drei Hydroxylgruppen deriviren die **dreiwerthigen Alkohole:**

$$C_3H_5(OH)_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.OH$$

Glycerin.

Durch Umwandlung einer primären Alkoholgruppe $CH_2.OH$ in die Carboxylgruppe CO.OH entstehen die **dreiwerthigen, einbasischen Säuren,** welche noch zwei alkoholische Hydroxyle enthalten und auch als Dioxy-monocarbonsäuren bezeichnet werden können:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} = CH_2(OH).CH(OH).CO.OH$$

Dreiwerthige einbasische Säure
Glycerinsäure oder Dioxypropionsäure.

Die **dreiwerthigen zweibasischen Säuren** enthalten 2 Carboxylgruppen und 1 Alkoholgruppe, und können auch als Oxydicarbonsäuren bezeichnet werden:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} = CH(OH)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$$

Dreiwerthige zweibasische Säure
Tartronsäure oder Oxymalonsäure.

Die **dreibasischen Säuren** endlich enthalten drei Carboxyle:

$$C_3H_5(CO_2H)_3$$

Dreibasische oder Tricarbonsäure.

An die dreiwerthigen Alkohole und Säuren reihen sich weiter, wie an die ein- und zweiwerthigen, zahlreiche Derivate.

Dreiwerthige Alkohole.

In den dreiwerthigen Alkoholen können drei Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzt werden, unter Bildung von Aethern und Estern:

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O.C_2H_5\end{matrix}\right.$ Aethylglycerin

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}\right.$ Diaethylglycerin

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}\right.$ Triaethylglycerin.

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O.C_2H_3O\end{matrix}\right.$ Acetin

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}\right.$ Diacetin

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}\right.$ Triacetin.

Aehnliche Ester entstehen auch mit mehrbasischen Säuren:

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\O\diagdown\\O\diagup\end{matrix}\right.C_4H_4O_2$ Succinin

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O.SO_3H\end{matrix}\right.$ Glycerinschwefelsäure

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O.PO(OH)_2\end{matrix}\right.$ Glycerinphosphorsäure.

Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren, wie

$C_3H_5(OH)_2Cl$ Monochlorhydrin, $C_3H_5(OH)Cl_2$ Dichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$ Trichlorhydrin

können auch als Substitutionsproducte von zwei- und einwerthigen Alkoholen etc. aufgefasst werden.

Das erste Glied der dreiwerthigen Alkohole ist das sog. Glycerin $C_3H_5(OH)_3$. Niedere Homologe vermögen nicht zu existiren, da im Allgemeinen ein C-Atom nur eine Hydroxylgruppe in der Weise fest zu binden vermag, dass in ihr der Wasserstoff eines ferneren Austausches fähig ist. Dagegen bestehen Aether- und Esterderivate von Trihydroxylverbindungen mit 1 und 2 Atomen Kohlenstoff (v. S. 322).

Als Trihydroxylverbindungen lassen sich einige Hydrate der Fettsäuren auffassen, welche zuweilen einen constanten Siedepunkt besitzen (vgl. Ameisensäure); man nennt dieselben daher auch Orthosäuren:

$$CH_2O_2 + H_2O = \underset{\text{Orthoameisensäure}}{CH(OH)_3} \quad CH_3.CO_2H + H_2O = \underset{\text{Orthoessigsäure}}{CH_3.C(OH)_3},$$

ähnlich wie das Hydrat der Salpetersäure $NO_3H + H_2O = NO(OH)_3$ als Orthosalpetersäure bezeichnet wird.

Die Ester der Orthoameisensäure entstehen durch Erhitzen von Chloroform mit Natriumalkoholaten in alkoh. Lösung:

$$CHCl_3 + 3CH_3.ONa = CH(O.CH_3)_3 + 3NaCl;$$

ferner durch Vereinigung der Formimidoaether (S. 313) mit Alkoholen, wodurch auch gemischte Ester gebildet werden können (Ber. **16**, **1645**):

$$CH\begin{matrix}\nearrow NH.HCl\\ \searrow O.C_2H_5\end{matrix} + 2CH_3.OH = CH\begin{matrix}\nearrow O.CH_3\\ -O.CH_3\\ \searrow O.C_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl.$$

In analoger Weise entstehen aus Chloroform durch Einwirkung von Natriummercaptiden die Orthothio-ameisensäureester, wie $CH(S.CH_3)_3$.

Orthoameisensäuremethylester $CH(O.CH_3)_3$ ist eine bei 102° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,974 bei 23°. Der **Triaethylester** $CH(O.C_2H_5)_3$ bildet eine aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 146° siedet; spec. Gew. 0,896. Beim Erhitzen mit Eisessig zerfällt er in Ameisensäure- und Essigsäureaethylester.

Formyltrisulfosäure $CH(SO_3H)_3$ entsteht beim Erwärmen von Chlorpikrin $CCl_3(NO)_2$ mit Natriumsulfit in concentrirter wässeriger Lösung, und beim Erhitzen des Calciumsalzes der Methylsulfosäure (S. 146) mit rauchender Schwefelsäure. Gleich allen Sulfosäuren ist die Formylsulfosäure sehr beständig und wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt.

Orthoessigsäureester $CH_3.C(O.C_2H_5)_3$, Acetyl-triaethylester, entsteht beim Erwärmen von α-Trichloraethan $CH_3.CCl_3$ mit Natriumaethylat in aetherischer Lösung. Er siedet bei 142° und zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Essigsäure und Alkohol.

Eine mit ihm isomere Verbindung ist der

Aethenyltriaethylester $\begin{array}{l} CH_2.O.C_2H_5 \\ | \\ CH(O.C_2H_5)_2 \end{array}$, welcher aus Chloracetal $CH_2Cl.CH(O.C_2H_5)_2$ (S. 327) erhalten wird und bei 168° siedet.

Glycerin $C_3H_8O_3 = C_3H_5(OH)_3$.

Das Glycerin bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung von Zucker. Man gewinnt es ausschliesslich aus den Fetten und fetten Oelen, welche esterartige Verbindungen des Glycerins mit Fettsäuren darstellen (S. 455). Beim Verseifen der Fette mittelst Basen oder Schwefelsäure zerfallen dieselben, wie alle Ester, in Fettsäuren und den Alkohol — das Glycerin. Synthetisch erhält man das Glycerin aus Allyltribromid (S. 91), indem man letzteres mittelst essigsaurem Silber in Glycerin-essigsäureester überführt und dann den Ester durch Kochen mit Alkalien verseift:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} CH_2.O.C_2H_3O \\ | \\ CH.O.C_2H_3O \\ | \\ CH_2.O.C_2H_3O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

Aehnlich ist das Glycerin auch aus Glyceryltrichlorid (aus

Propylenchlorid) durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 170⁰ erhalten worden.

Zur Darstellung des Glycerins aus den Fetten (namentlich Olivenöl) wurden dieselben früher durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser verseift. Die wässerige Lösung des gebildeten Glycerins wird von dem unlöslichen Bleisalz der Fettsäuren (dem Bleipflaster S. 231) getrennt, durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Bleioxyd befreit, und das Filtrat durch Eindampfen concentrirt.

Gegenwärtig gewinnt man das Glycerin im Grossen bei der Stearinsäurefabrikation, indem man die Fette durch überhitzten Wasserdampf verseift, wobei dieselben direct in Glycerin und Fettsäuren zerfallen. In den meisten Stearinsäurefabriken werden die Fette durch Schwefelsäure verseift. Das Glycerin findet sich dann in der wässerigen Lösung als Glycerinschwefelsäure (S. 450) gelöst. Um aus derselben das Glycerin abzuscheiden, kocht man die Lösung mit Kalk, filtrirt den gebildeten schwefelsauren Kalk ab, dampft die Lösung ein und destillirt mit überhitztem Wasserdampf. Zur vollständigen Reinigung wird das Glycerin nochmals im luftverdünnten Raum destillirt.

Das wasserfreie Glycerin bildet einen dicken farblosen Syrup, vom sp. Gew. 1,27. Unter gewissen Bedingungen erstarrt es zu einer weissen, krystallinischen Masse, die bei $+17^0$ schmilzt. Es siedet unter gewöhnlichem Luftdruck fast unzersetzt bei 290^0 (corrigirt); bei geringerem Luftdruck oder mit überhitztem Dampf destillirt es ganz unverändert. Es besitzt einen rein süssen Geschmack, daher der Name Oelsüss oder Glycerin. An der Luft absorbirt es sehr energisch Wasser und mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Es löst die Alkalien, alkalischen Erden und viele Metalloxyde, indem es mit ihnen wahrscheinlich den Alkoholaten (S. 115) ähnliche Metallverbindungen bildet.

Beim Destilliren mit wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, wird das Glycerin in Wasser und Acroleïn (S. 196) zerlegt. Eine gleiche Zersetzung erleidet es theilweise beim raschen Destilliren für sich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Ameisensäure. Durch Platinschwarz oder verdünnte Salpetersäure wird es zu Glycerinsäure und Tartronsäure oxydirt; zugleich entstehen bei energischerer Oxydation Oxalsäure, Glycolsäure, Glyoxyl-

säure und andere Säuren. Durch Einwirkung von Jodphosphor oder Jodwasserstoffsäure werden Allyljodid, Isopropyljodid und Propylen gebildet (v. S. 81). Bei Gegenwart von Hefe erleidet es bei 20—30^0 eine Gährung, bei welcher Propionsäure gebildet wird.

Salpetersäure-glycerinester $C_3H_5(O.NO_2)_3$, gewöhnlich **Nitroglycerin** genannt (vgl. S. 324) wird durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Glycerin erhalten. Man fügt Glycerin tropfenweise zu einem gut gekühlten Gemenge gleicher Volume concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange es sich noch löst, giesst die Lösung in Wasser, trennt das als schweres Oel ausgeschiedene Nitroglycerin ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es mittelst Chlorcalcium.

Das Nitroglycerin bildet ein farbloses Oel, vom sp. Gew. 1,6, das bei —20^0 krystallinisch erstarrt. Es schmeckt süsslich und wirkt innerlich eingenommen giftig. In Wasser ist es unlöslich. schwer in kaltem Alkohol; in Holzgeist und Aether löst es sich leicht. Beim raschen Erhitzen und durch Stoss explodirt es sehr heftig (Nobels Sprengöl); mit Kieselguhr gemengt bildet es den Dynamit.

Durch Einwirkung der Alkalien wird Nitroglycerin in Glycerin und Salpetersäure zerlegt; durch Schwefelammonium wird ebenfalls Glycerin regenerirt. Beide Reactionen zeigen, dass das Nitroglycerin kein Nitrokörper, sondern ein Salpetersäure-ester ist.

Salpetrigsäure-glycerinester $C_3H_5(O.NO)_3$ entsteht durch Einwirkung von N_2O_3 auf Glycerin und bildet eine gegen 150^0 unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit. Durch Wasser wird er unter Entwickelung von Stickoxyden zerlegt. Isomer mit ihm ist das **Trinitropropan** $C_3H_5(NO_2)_3$, welches aus Glycerylbromid durch Einwirkung von Silbernitrit (s. S. 93) enthalten ist. Es bildet ein gegen 200^0 siedendes Oel.

Glycerinschwefelsäure $C_3H_5\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\ O.SO_3H\end{matrix}\right.$ wird durch Mengen von Glycerin (1 Th.) mit Schwefelsäure (1 Th.) erhalten. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure wird beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung zersetzt. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich; das Calciumsalz ist krystallinisch.

Glycerinphosphorsäure $C_3H_5\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\ O.PO_3H_2\end{matrix}\right.$ findet sich in Verbindung mit Fettsäuren und Cholin als Lecithin (siehe dieses) im Eidotter, im Gehirn, in der Galle und im Nervengewebe. Sie bildet sich beim Mengen von Glycerin mit Metaphosphorsäure. Die freie Säure bildet einen zähen Syrup und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Glycerin und Phosphorsäure. Mit 2 Aeq. der Metalle

bildet sie leicht lösliche Salze. Das Kalksalz ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem; beim Kochen der Lösung scheidet es sich in glänzenden Blättchen aus.

Haloïdester des Glycerins.

Monochlorhydrine $C_3H_5(OH)_2Cl$. Es sind deren zwei Isomere möglich:

$CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl$ und $CH_2(OH).CHCl.CH_2.OH$
α-Chlorhydrin β-Chlorhydrin.

α-Chlorhydrin entsteht neben wenig β-Chlorhydrin beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf 100° und wird am besten aus Epichlorhydrin (S. 453) durch Erhitzen mit Wasser (1 Mol.) auf 120° gewonnen (Ber. **13**, 457). Eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung gegen 215° siedet. Durch Natriumamalgam wird es in Propylenglycol verwandelt; durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht β-Chlormilchsäure.

β-Chlorhydrin wird aus Allylalkohol $CH_2:CH.CH_2.OH$ durch Addition von unterchloriger Säure erhalten und bildet eine gegen 230° siedende Flüssigkeit.

Dichlorhydrine $C_3H_5(OH)Cl_2$ (Dichlorpropylalkohole):

$CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ und $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$
α-Dichlorhydrin β-Dichlorhydrin.

α-Dichlorhydrin entsteht aus Glycerin bei der Einwirkung von HCl oder Schwefelchlorür. In ganz reinem Zustande gewinnt man es aus Epichlorhydrin (S. 453) durch Schütteln mit conc. Salzsäure.

Zur Darstellung sättigt man ein Gemenge von Glycerin (3 Th.) und Eisessig (2 Th.) mit HCl-Gas, indem man die Absorption zuletzt durch Erhitzen befördert. Das stark rauchende Product wird mit Sodalösung gewaschen und das ausgeschiedene Oel destillirt. Der von 160—200° siedende Antheil enthält neben α-Dichlorhydrin noch Acetochlorhydrin, von welchem ersteres durch Destillation nur schwierig zu trennen ist (Ann. **208**, 361). Man stellt daher zunächst aus dem rohen Dichlorhydrin Epichlorhydrin dar, indem man die bei 170—180° siedende Fraction allmählich mit gepulvertem Aetznatron versetzt, so dass die Temperatur nicht über 130° steigt. Das gebildete Epichlorhydrin wird dann abdestillirt (vgl. Ber. **10**, 557) und durch Schütteln mit conc. Salzsäure in α-Dichlorhydrin verwandelt.

Das α-Dichlorhydrin bildet eine aetherisch riechende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 1,367 bei 19°, die bei 171—

172° siedet. Löst sich wenig in Wasser (in 9 Th. von 19°), leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird es in Isopropyljodid verwandelt; durch Natriumamalgam entsteht Isopropylalkohol. Durch Chromsäuremischung wird es zu β-Dichloraceton (S. 202) und Chloressigsäure oxydirt.

Lässt man auf α-Dichlorhydrin in aetherischer Lösung Natrium einwirken, so entsteht nicht Trimethylenalkohol $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> CH.OH$, sondern durch moleculare Umlagerung Allylalkohol.

β-Dichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$, Allylalkoholchlorid entsteht durch Addition von Chlor zu Allylalkohol und von unterchloriger Säure zu Allylchlorid. Es siedet bei 182—183°; sp. Gew. 1,379 bei 0°. Durch Natrium wird es in Allylalkohol übergeführt; durch HJ-Säure entsteht Isopropyljodid. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu αβ-Dichlorpropionsäure oxydirt.

Durch Einwirkung von Kali- oder Natronhydrat werden beide Dichlorhydrine in Epichlorhydrin übergeführt.

Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf die beiden Dichlorhydrine und ist schon als Glyceryltrichlorid S. 91 beschrieben worden.

α-Monobromhydrin $C_3H_5(OH)_2Br$ durch Einwirkung von HBr auf Glycerin erhalten, ist eine ölige Flüssigkeit, die im luftleeren Raum bei 180° siedet.

α-Dibromhydrin $CH_2Br.CH(OH).CH_2Br$, Dibromisopropylalkohol, aus Glycerin und HBr, ist eine aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei 219° siedet; sp. Gew. 2,11 bei 18°.

β-Dibromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$ (Allylalkoholbromid), aus Allylalkohol und Brom, siedet bei 212—214°.

Das **Tribromhydrin** $C_3H_5Br_3$ ist als Glyceryltribromid S. 91 beschrieben worden.

α-Monojodhydrin $C_3H_5(OH)_2J$ entsteht durch Erhitzen von Glycerin mit HJ auf 100; eine dicke Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,783.

α-Dijodhydrin $CH_2J.CH(OH).CH_2J$ wird durch Erhitzen von α-Dichlorhydrin mit wässerigem Jodkalium erhalten. Es ist ein dickes Oel, vom sp. Gew. 2,4, das bei —15° krystallinisch erstarrt.

Glycidverbindungen.

Unter diesem Namen begreift man einige aus Glycerinderivaten durch Austritt von H_2O oder HCl entstehende Ver-

bindungen, welche umgekehrt leicht wieder in Glycerinderivate übergeführt werden können.

Epichlorhydrin C_3H_5OCl (salzsaurer Glycidaether), isomer mit Monochloraceton, entsteht aus den beiden Dichlorhydrinen (S. 451) durch Einwirkung von Aetzkali oder Natron (ähnlich der Bildung von Aethylenoxyd aus Glycolchlorhydrin, S. 321):

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + KHO = \begin{array}{l} CH_2\diagdown \\ |\qquad\;\; O \\ CH\diagup \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + KCl + H_2O.$$

Es ist eine in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 117° siedet; sp. Gew. 1,203 bei 0°. Es riecht nach Chloroform und besitzt einen brennend süsslichen Geschmack. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit conc. Salzsäure verbindet es sich zu α-Dichlorhydrin. Durch PCl_5 wird es in Trichlorhydrin verwandelt. Bei andauerndem Erhitzen mit Wasser auf 180° geht es in Monochlorhydrin über. Durch conc. Salpetersäure wird es zu β-Chlormilchsäure oxydirt.

Aehnlich dem Aethylenoxyd vereinigt sich das Epichlorhydrin mit Natriumbisulfit; ferner mit CNH zu dem Oxycyanide $C_3H_5Cl\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown CN\end{array}$, aus welchem durch Salzsäure eine Säure gebildet wird. Durch Einwirkung von Cyankalium entsteht aus Epichlorhydrin das **Epicyanhydrin** $C_3H_5O.CN$, das glänzende Krystalle bildet, bei 162,3° schmilzt und durch Salzsäure in **Epihydrincarbonsäure** $C_3H_5O.CO_2H$ (vgl. Ber. 15. 2586) übergeführt wird.

Beim Erwärmen von Epichlorhydrin mit Alkoholen entstehen Aether des Chlorhydrins, wie $C_3H_5Cl(OH)O.C_2H_5$. Destillirt man diese Aether mit Kalihydrat, so entstehen die sog. Glycidaether

$$\begin{array}{l} CH_2.Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.O.C_2H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2\diagdown \\ |\qquad\;\; O \\ CH\diagup \\ | \\ CH_2.O.C_2H_5 \end{array} + KCl + H_2O.$$

Aethylglycidaether $C_3H_5O.O.C_2H_5$ (Epiaethylin) siedet bei 126—130°; **Amylglycidaether** $C_3H_5O.O.C_5H_{11}$ bei 188°.

Essigsäure-glycidester $C_3H_5O.O.C_2H_3O$ entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreiem essigsaurem Kalium und bildet eine bei 168—169° siedende Flüssigkeit.

Epihydrinalkohol $C_3H_5O.OH$, **Glycid** genannt, entsteht aus Essigsäure-glycidester in aetherischer Lösung durch Einwirkung von

Aetznatron oder Baryumhydrat. Eine gegen 162° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist; spec. Gew. 1,165 bei 0°. Aehnlich dem isomeren Acetylcarbinol (S. 266) reducirt der Epihydrinalkohol, wie auch der Essigsäureester, ammoniak. Silberlösung schon bei gew. Temperatur.

Erhitzt man Epichlorhydrin mit essigsaurem Natrium und absol. Alkohol, so verläuft die Reaction nach der Gleichung $C_3H_5OCl + C_2H_3O_2Na + C_2H_5.OH = C_3H_5O.OH + C_2H_3O_2.C_2H_5 + NaCl$; das zunächst entstandene Glycid condensirt sich aber weiter zu Polyglyciden, namentlich Diglycid $(C_3H_5O.OH)_2$, das bei 250° siedet (vgl. S. 457).

Epihydrinsäure $C_3H_4O_3$ oder **Glycidsäure**, eine Oxyd- oder Anhydridsäure, entsteht (ähnlich dem Epichlorhydrin) aus β-Chlormilchsäure und aus α-Chlorhydracrylsäure bei der Einwirkung von alkoh. Kali oder Natron:

β-Chlormilchsäure		α-Chlorhydracrylsäure		Glycidsäure
CH_2Cl		$CH_2.OH$		$CH_2\diagdown$
$\vert$		$\vert$		$\vert\quad\; O$
$CH.OH$	u.	$CHCl$	geben	$CH\diagup$
$\vert$		$\vert$		$\vert$
$CO.OH$		$CO.OH$		$CO.OH$

Aus ihren Salzen mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet die Glycidsäure eine bewegliche, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen verflüchtigt und sehr stechend riecht. Ihr Kaliumsalz $C_3H_3KO_3 + {}^1/_2H_2O$ bildet warzige Krystallaggregate. Durch Eisensulfatlösung werden die freie Säure und ihre Salze nicht roth gefärbt (Unterschied von der isomeren Brenzweinsäure). Mit den Halogenwasserstoffsäuren vereinigt sich die Glycidsäure (ähnlich dem Epichlorhydrin) zu β-Halogenmilchsäuren, mit Wasser beim Erwärmen zu Glycerinsäure.

Homolog mit Epihydrinsäure sind

$$\underbrace{CH_2.CH}_{O}.CH_2.CO_2H \quad \text{u.} \quad CH_3.\underbrace{CH.CH}_{O}.CO_2H$$

Butylglycidsäure — Propylenoxycarbonsäure.

Erstere entsteht aus Chloroxybuttersäure (aus Isocrotonsäure und ClOH) durch alkoh. Kali; sie ist in freiem Zustande sehr unbeständig und bildet mit HCl wieder die Chloroxybuttersäure (bei 82° schmelzend). Die Propylenoxycarbonsäure entsteht in analoger Weise aus gew. Crotonsäure mittelst ClOH und alkoh. Kali. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen und schmilzt bei 84° (Ber. **16**, 1268).

Epibromhydrin C_3H_5OBr, aus den Dibromhydrinen, ist dem Epichlorhydrin ganz ähnlich und siedet bei 130—140°.

Epijodhydrin C_3H_5OJ, durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Jodkaliumlösung entstehend, siedet gegen 160°.

Alkoholaether des Glycerins.

Gemischte Aether des Glycerins mit Alkoholradicalen (S. 127) entstehen beim Erhitzen der Mono- und Dichlorhydrine mit Natriumalkoholaten:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\Cl_2\end{cases} + 2C_2H_5.ONa = C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_2H_5)_2\end{cases} + 2NaCl.$$

Monoaethylin $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.C_2H_5\end{cases}$ ist in Wasser löslich und siedet bei 230°. **Diaethylin** $C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_2H_5)_2\end{cases}$ ist in Wasser schwer löslich, riecht pfeffermünzartig und siedet bei 191°; sp. Gew. 0,92. Lässt man auf die Natriumverbindung des Diaethylins Aethyljodid einwirken, so entsteht das Triaethylin $C_3H_5(O.C_2H_5)_3$, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 185° siedet.

Der **Monoallylaether** $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.C_3H_5\end{cases}$, **Allylin**, entsteht durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure und findet sich (neben Glycerinaether) im Rückstande bei der Bereitung von Allylalkohol (S. 125). Eine dicke Flüssigkeit, die bei 225—240° siedet.

Als **Glycerinaether** $(C_3H_5)_2O_3$ ist eine Verbindung $C_6H_{10}O_3$ bezeichnet worden, die sich neben Allylin vorfindet und bei 169—172° siedet (vergl. Ber. **14**, 1946 u. 2270).

Säureester des Glycerins.

Im Glycerin können 1, 2 und 3 Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzt werden, wodurch die sog. Mono-, Di- und Triglyceride deriviren. Sie entstehen beim Erhitzen von Glycerin mit Fettsäuren auf 100—300°, während bei Einwirkung der Säurechloride auf Glycerin Ester der Chlorhydrine (S. 451) gebildet werden:

$$C_3H_5(OH)_3 + C_2H_3O.Cl + C_3H_5Cl(OH)(O.C_2H_3O) + H_2O.$$

Durch Erhitzen mit Alkalien, mit Kalkhydrat oder mit Bleioxyd werden alle Säureglyceride in Glycerin und fettsaure Salze (Seifen) zerlegt (v. S. 231). Durch conc. Schwefelsäure werden sie in die freien Säuren und in Glycerinschwefelsäure (S. 450) gespalten.

Der **Monoameisensäure-ester** $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.CHO\end{cases}$, Monoformin, entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (vgl. S. 125). Es destillirt gegen 200°, unter theilweiser Zersetzung in Allylalkohol, CO_2 und Wasser; im Vacuum destillirt er unzersetzt.

Monoacetin $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.C_2H_3O\end{cases}$ entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Eisessig auf 100°, und bildet eine in Wasser und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Diacetin $C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_2H_3O)_2\end{cases}$ entsteht aus Glycerin und Eisessig beim Erhitzen auf 200°, und siedet bei 280°.

Triacetin $C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$, durch längeres Erhitzen des Diacetins mit viel Eisessig auf 250° erhalten, siedet bei 268°. Es findet sich in geringer Menge im Oel von *Evonymus europaeus.*

Tributyrin $C_3H_5(O.C_4H_7O)_3$ kommt neben höheren Triglyceriden in der Kuhbutter vor.

Die Glyceride der höheren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und der Säuren der Oelsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$ finden sich in den natürlichen fetten Oelen, Fetten und Talgarten und können durch Erhitzen von Glycerin mit den Säuren künstlich erhalten werden.

Monopalmitin $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.C_{16}H_{31}O\end{cases}$ schmilzt bei 58°. **Dipalmitin** $C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_{16}H_{31}O)_2\end{cases}$ bei 59°. **Tripalmitin** $C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$ findet sich in den meisten Fetten, namentlich im Palmöl, aus welchem es durch starkes Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether rein gewonnen werden kann. Aus dem Olivenöl kann es durch starkes Abkühlen ausgeschieden werden. Es krystallisirt aus Aether in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 63° schmelzen; durch mehrmaliges Schmelzen und Erstarrenlassen wird der Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt. In Alkohol ist es, wie alle höheren Triglyceride, sehr schwer löslich.

Tristearin $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$ findet sich namentlich in den festen Fetten (den Talgen) und kann durch Erhitzen von Glycerin mit Stearinsäure auf 280—300° erhalten werden. Es krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 66,5°; auch bei ihm wird der Schmelzpunkt durch häufiges Umschmelzen erniedrigt.

Triolein $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$ findet sich in den flüssigen Oelen, so im Olivenöl. Es bildet ein bei —6° erstarrendes Oel, das sich an der Luft durch Oxydation verändert. Durch salpetrige Säure wird es in das isomere feste Elaïdin verwandelt, das bei 36° schmilzt (vgl. S. 244).

Die meisten natürlichen fetten Oele und Fette (Talge) animalischen oder vegetabilischen Ursprungs, sind Gemenge von Triglyceriden der Fettsäuren. Die ersteren bestehen hauptsächlich aus Trioleïn, die letzteren (wie Rindstalg, Hammelstalg, Cacaobutter, Muscatbutter) aus Tristearin und Tripalmitin. Sie sind in Wasser unlöslich, schwer lös-

lich in Alkohol, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumaether und Steinkohlentheeröl. Sie sind leichter als Wasser und schwimmen auf ihm. Auf Papier bringen sie Fettflecken hervor, die beim Erhitzen nicht verschwinden — Unterschied von den flüchtigen Oelen. Sie sind nicht flüchtig und erleiden bei starkem Erhitzen Zersetzung.

Unter den fetten Oelen unterscheidet man die trocknenden Oele und die nicht trocknenden. Die ersteren oxydiren sich leicht an der Luft, bedecken sich mit einer Haut und werden fest; sie bestehen aus Glyceriden von ungesättigteren Säuren — der Leinölsäure und Ricinusölsäure (S. 244). Die nicht trocknenden Oele sind Glyceride der Oelsäure; ihr Ranzigwerden beruht auf der Bildung freier Fettsäuren. Zu den trocknenden Oelen gehören: Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl, Ricinusöl; nicht trocknende Oele sind: Baumöl oder Olivenöl, Rapsöl (aus *Brassica campestris*) und Rüböl (aus *Brassica rapa*), Mandelöl, Eieröl, Fischthran, Leberthran.

Durch Kochen mit Alkalien werden alle Fette verseift.

Schwefelderivate des Glycerins.

Die Mercaptane des Glycerins entstehen durch Erhitzen der Chlorhydrine mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:

$$C_3H_5Cl_3 + 3KSH = C_3H_5(SH)_3 + 3KCl.$$

Aehnlich den anderen Mercaptanen können in ihnen die Wasserstoffatome der SH-Gruppen leicht durch Schwermetalle vertreten werden. Aus der Lösung in Alkalien werden sie durch Salzsäure als dicke Oele ausgeschieden. Durch Oxydation mit Salpetersäure entstehen aus ihnen Sulfosäuren, welche auch aus den Chlorhydrinen mittelst Alkalisulfiten gebildet werden.

Polyglycerine.

Aehnlich wie die Glycole Polyglycole bilden (S. 326), kann auch das Glycerin, durch Zusammentritt mehrerer Molecüle unter Ausscheidung von Wasser, Polyglycerine geben. Dieselben entstehen, wenn man Glycerin (das mit $^1/_8$ Wasser versetzt ist) mit HCl sättigt und längere Zeit auf 130° erhitzt; ferner durch Erhitzen von Glycerin mit Monochlorhydrin. Sie bilden dicke Flüssigkeiten, die durch Destillation im luftleeren Raum getrennt werden können. Beim Erhitzen mit festem Kalihydrat gehen sie, durch weitern Austritt von Wasser, in Polyglycide (S. 454) über:

$\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\begin{cases} (OH)_2 \\ O \\ (OH)_2 \end{cases}$ Diglycerin

$\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\begin{cases} OH \\ O_2 \\ OH \end{cases}$ Diglycid.

Von höheren dreiwerthigen Alkoholen sind noch dargestellt worden: **Butylglycerin** $C_4H_{10}O_3 = CH_3.CH(OH).CH(OH)-CH_2.OH$ aus dem Bromid des Crotonylalkohols (S. 126), **Amylglycerin** $C_5H_9(OH)_3$, aus gebromtem Isoamylenbromid, und ein **Hexylglycerin** $C_6H_{11}(OH)_3$. Dieselben sind dem gew. Glycerin ganz ähnlich.

Einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Glycerinen in ähnlicher Beziehung, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu den Glycolen; man kann dieselben auch als Dioxysäuren der Fettsäuren bezeichnen (v. S. 446).

Als niedrigste Dioxysäure kann die S. 353 beschriebene Glyoxylsäure (Dioxyessigsäure) aufgefasst werden, welche im freien Zustande, wie auch in ihren Salzen 1 Mol. Wasser fest gebunden enthält: $CHO.CO_2H + H_2O = CH(OH)_2.CO_2H$. Die zwei Hydroxyle zeigen jedoch nicht die gew. Reactionen, sondern spalten leicht Wasser ab, unter Bildung der Aldehydgruppe.

Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ (Dioxypropionsäure) entsteht: durch gemässigte Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH_2.OH + O_2 = CH_2(OH).CH(OH).CO.OH + H_2O;$$

durch Einwirkung von Silberoxyd auf β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ und α-Chlorhydracrylsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$ (v. S. 454); durch Erwärmen von Glycidsäure mit Wasser (S. 454).

Darstellung. Man bringt in einen hohen gläsernen Cylinder ein Gemenge von 1 Vol. Glycerin mit 1 Vol. Wasser, giesst durch einen Trichter, dessen Röhre bis an den Boden des Cylinders reicht, 1 Th. Salpetersäure (vom sp. Gew. 1,5) hinzu, so dass sich zwei Schichten bilden und lässt einige Tage bei etwa 20° stehen, bis sich beide Schichten ganz vermischt haben. Hierauf dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz ein, verdünnt mit Wasser, sättigt unter Kochen mit kohlensaurem Kalk und fügt etwas Kalkmilch hinzu, wodurch einige Beimengungen gefällt werden. Nach dem Eindampfen des Filtrates krystallisirt das

Calciumsalz der Glycerinsäure in warzigen Krusten aus. Man zersetzt es durch Kochen mit Oxalsäure, filtrirt vom oxalsauren Kalk ab und kocht das Filtrat mit etwas Bleioxyd, um alle überschüssige Oxalsäure zu fällen. Aus dem Filtrat scheidet man das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus und verdampft die filtrirte Lösung im Wasserbade (vgl. Ber. **9**, 1902, **10**, 267, **14**, 2071).

Die Glycerinsäure bildet einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrup, der nicht krystallisirt werden konnte. Sie ist eine einbasische Säure. Ihr Calciumsalz $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt meist in Warzen, die aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen; in Wasser ist es leicht löslich, nicht aber in Alkohol. Das Bleisalz $(C_3H_5O_4)_2Pb$ ist in kaltem Wasser schwer löslich. Der Aethylester $C_3H_5O_4.C_2H_5$ wird durch Erhitzen von Glycerinsäure mit absolutem Alkohol erhalten. Er bildet eine dicke Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,193 bei 0°, die bei 230—240° siedet. Beim Erhitzen der Glycerinsäure über 140° zersetzt sie sich in Wasser, Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure; beim Kochen mit Kalilauge entstehen Oxalsäure und Milchsäure. Durch Einwirkung von Jodphosphor wird sie zu β-Jodpropionsäure reducirt. Beim Erhitzen mit HCl-Säure entstehen α-Chlorhydracrylsäure und $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure.

Beim längeren Aufbewahren bildet die Glycerinsäure, ähnlich der Milchsäure, ein esterartiges Anhydrid $(C_3H_4O_3)_2$ (?), das sehr schwer löslich ist, in feinen Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit Wasser wieder in Milchsäure umgewandelt wird.

Glycerinaminsäure $CH_2(OH).CH(NH_2).CO_2H$, α-Amidohydracrylsäure, **Serin** genannt, ist durch Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden. Sie bildet harte Krystalle, die in 24 Th. Wasser von 20°, nicht aber in Alkohol und Aether löslich sind. Als Amidosäure reagirt sie neutral, bildet aber mit Basen und Säuren Salze. Durch salpetrige Säure wird sie in Glycerinsäure übergeführt.

Die isomere **β-Amidomilchsäure** $CH_2(NH_2).CH(OH).CO_2H$ entsteht aus β-Chlormilchsäure und aus Glycidsäure durch Einwirkung von Ammoniak (Ber. **13**, 1077) und ist in Wasser schwerer löslich als das Serin.

Als eine **Isotrichlorglycerinsäure** $CCl_3.C(OH)_2.CO_2H$ kann man das **Hydrat** der Trichlorbrenztraubensäure $CCl_3.CO.CO_2H + H_2O$ auffassen,

welches aus Trichloracetylcyanid $CCl_3.CO.CN$ mittelst Salzsäure erhalten wird (vgl. S. 269). Sie krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 102° und destillirt unzersetzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Bemerkenswerth ist ihre Bildung (neben Tricarballylsäure) aus Gallussäure und Phenol bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure.

Von den höheren Dioxysäuren sei noch die **Dioxybuttersäure** $C_4H_8O_4 = C_3H_5(OH)_2.CO_2H$ erwähnt, welche aus Dibrombuttersäure erhalten wird und eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit bildet. Isomer mit ihr ist die sog. Butylglycerinsäure $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$, welche aus α-Chlorhydrin mittelst CNK und aus Butylglycidsäure (S. 454) durch Addition von Wasser erhalten wird (Ber. 15, 2587).

Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

Die Säuren dieser Reihe können als Oxysäuren der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ aufgefasst werden, aus welchen sie auch durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff durch eine Hydroxylgruppe erhalten werden können (v. S. 409).

Tartronsäure $C_3H_4O_5 = CH(OH)\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, Oxymalonsäure, entsteht: aus Chlor- und Brommalonsäure $CHCl(CO_2H)_2$ mittelst Silberoxyd oder durch Verseifen der Ester derselben mit Alkalien; aus Mesoxalsäure $CO(CO_2H)_2$ mittelst Natriumamalgam; aus Dibrombrenztraubensäure $CHBr_2.CO.CO_2H$ beim Erwärmen mit Barytwasser; aus Glycerin durch Oxydation mit MnO_4K. Ferner aus Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$ durch Einwirkung von CNH und Salzsäure, und aus Dibromessigsäure $CHBr_2.CO_2H$, indem diese zunächst mittelst CNK in das Cyanid $CHBr\begin{cases}CN\\CO_2H\end{cases}$ übergeführt wird.

Man gewinnt sie am leichtesten aus der sog. Nitroweinsäure, welche beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in CO_2, NO und Tartronsäure zerfällt; leichter findet die Umwandlung mittelst Alkohol statt (Ber. 10, 1789).

Die Tartronsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in grossen Prismen. In reinem

Zustande schmilzt sie erst bei 182°, indem sie in CO_2 und Glycolid $(C_2H_2O_2)_2$ zerfällt (Ber. 13, 600).

Die Tartraminsäure $CH(NH_2)(CO_2H)_2$ ist als Amidomalonsäure beschrieben worden (S. 409).

Aepfelsäure $C_4H_6O_5 = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}$, Oxybernsteinsäure, (*Acidum malicum*), findet sich im freien Zustande oder in Form von Salzen in vielen Pflanzensäften, so in unreifen Aepfeln und Weintrauben und in den Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*). Künstlich ist sie erhalten worden: durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Asparagin oder Asparaginsäure (S. 464); durch Kochen von Brombernsteinsäure mit wässerigem Silberoxyd:

$$C_2H_3Br{<}^{CO_2H}_{CO_2H} + AgOH = C_2H_3(OH){<}^{CO_2H}_{CO_2H} + AgBr;$$

durch Reduction von Weinsäure und Traubensäure mittelst HJ-Säure (v. S. 412); durch Erhitzen von Fumarsäure mit wässeriger Natronlauge auf 100° oder mit Wasser auf 200°; durch Verseifen von Chloraethenyltricarbonsäureester (s. S. 467).

Man gewinnt sie am besten aus dem Safte unreifer Vogelbeeren. Derselbe wird eingedampft, filtrirt und mit Kalkmilch unter Kochen gesättigt. Das ausgeschiedene pulverförmige Kalksalz wird in heisser verdünnter Salpetersäure (1 Th. NO_3H mit 10 Th. Wasser) gelöst; beim Abkühlen scheidet sich das saure Calciumsalz der Aepfelsäure aus. Um die Säure rein zu erhalten, stellt man das Bleisalz dar und zersetzt es durch SH_2.

Die Aepfelsäure bildet zerfliessliche Krystalle, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether, und schmilzt bei 100°. Die natürliche Aepfelsäure (aus Vogelbeeren) lenkt die Polarisationsebene nach links ab, die aus Rechtsweinsäure und aus Asparaginsäure erhaltene ist dagegen rechtsdrehend; ihre Salze rotiren theils nach links, theils nach rechts. Die aus Fumarsäure und aus Chloraethenyltricarbonsäure erhaltene Aepfelsäure ist inactiv und schmilzt bei 130—135° (Ann. 214, 50). Die durch Reduction von Traubensäure gewonnene inactive Säure lässt sich, ähnlich wie letztere, in Rechts- und Linksäpfelsäure spalten (Ber. 13, 352). In freiem Zustande zeigen diese Modificationen einige Verschiedenheiten, in ihren Salzen unterscheiden sie sich meist nur durch das Rotationsvermögen.

Durch Reduction geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über. Es geschieht das bei der Gährung des Kalksalzes durch Hefe und beim Erwärmen der Säure mit HJ-Säure auf 130⁰ (S. 412). Beim Erwärmen mit HBr-Säure entsteht Brombernsteinsäure. Durch Einwirkung von Brom wird sie in Bromoform und CO_2 zerlegt. Beim Erhitzen der Aepfelsäure auf 180⁰ zersetzt sie sich in Wasser, Fumarsäure, Maleïnsäure und Maleïnsäure-anhydrid (S. 424). Beim Erhitzen mit Wasser und etwas Schwefelsäure auf 180⁰ zerfällt sie glatt in Wasser und Fumarsäure.

Die neutralen Alkalisalze der Aepfelsäure krystallisiren nur schwierig und sind leicht zerfliesslich; die primären Salze sind dagegen gut krystallisirbar. Das primäre Ammoniumsalz $C_4H_5(NH_4)O_5$ bildet grosse Krystalle und geht beim Erhitzen auf 160—200⁰ in Fumarimid $C_4H_2O_2.NH$ über.

Das neutrale Calciumsalz $C_4H_4O_5Ca + H_2O$ scheidet sich beim Kochen als krystallinisches Pulver aus. Das saure Salz $(C_4H_5O_5)_2Ca + 8H_2O$ bildet schwer lösliche grosse Krystalle. Durch Bleizucker wird aus der wässerigen Lösung ein amorphes Bleisalz gefällt, das beim Kochen unter Wasser schmilzt.

Das Natriumsalz der Bromäpfelsäure $C_4H_5BrO_5$ entsteht beim Kochen der wässerigen Lösung von bibrombernsteinsaurem Natrium; durch Einwirkung von Kalkmilch wird sie in Weinsäure übergeführt.

Der Diaethylester $C_4H_4(C_2H_5)_2O_5$ ist eine Flüssigkeit, die sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht aus ihm Acetyl-äpfelsäureaethylester $C_2H_3\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$, eine bei 258⁰ siedende Flüssigkeit.

Mit der Aepfelsäure isomer ist die

α-Oxyisobernsteinsäure $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$, **Methyltartronsäure, welche aus Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ mittelst CNH etc. erhalten wird. Mit ihr identisch ist wahrscheinlich die aus Bromisobernsteinsäure mittelst Silberoxyd gewonnene Isoäpfelsäure. Beide zersetzen sich gegen 178⁰ in CO_2 und α-Milchsäure.**

Amide der Aepfelsäure.

$$C_2H_3(OH)\Big\langle\begin{matrix}CO_2H\\CO.NH_2\end{matrix} \qquad C_2H_3(OH)\Big\langle\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$$

Malaminsäure — **Malamid.**

$$C_2H_3(NH_2)\Big\langle\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} \qquad C_2H_3(NH_2)\Big\langle\begin{matrix}CO_2H\\CO.NH_2\end{matrix} \qquad C_2H_3(NH_2)\Big\langle\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$$

Asparaginsäure — **Asparagin** — **Triamid (unbekannt).**

Die Asparaginsäure steht zur Aepfelsäure und Bernsteinsäure in derselben Beziehung, wie das Glycocoll zur Glycolsäure und zur Essigsäure (S. 366); man kann sie daher auch als Amidobernsteinsäure bezeichnen.

Malamid $C_4H_8O_3N_2$ entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf trockenen Aepfelsäure-diaethylester und bildet grosse Krystalle. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Aepfelsäure und Ammoniak, wodurch es sich deutlich vom isomeren Asparagin unterscheidet.

Malaminsäure-aethylester $C_2H_3(OH)\begin{cases} CO.NH_2 \\ CO_2.C_2H_5 \end{cases}$ entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung von Aepfelsäureester und bildet blättrige Krystalle.

Asparaginsäure $C_4H_7NO_4 = \begin{matrix} CH(NH_2).CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$, Amidobernsteinsäure, findet sich in der Runkelrübenmelasse und entsteht aus den Eiweisskörpern bei verschiedenartigen Reactionen. Man erhält sie aus dem Aspargin durch Kochen mit Alkalien oder Säuren. Sie krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Ihre alkalischen Lösungen lenken polarisirtes Licht nach links, die sauren Lösungen nach rechts ab. Aehnlich dem Glycocoll verbindet sie sich mit Alkalien und Säuren zu Salzen; mit ersteren bilden sie saure und neutrale Salze, wie $C_4H_6NO_4Na + H_2O$ und $(C_4H_6NO_4)_2Ba + 3H_2O$.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird sie in Aepfelsäure übergeführt:

$$C_2H_3(NH_2)\begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases} \text{ giebt } C_2H_3(OH)\begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}.$$

Eine **inactive** Asparaginsäure ist durch Erhitzen von Fumarimid mit Wasser erhalten worden $C_4H_2O_2{:}NH + 2H_2O = C_4H_7NO_4$. Sie bildet grosse monokline Prismen und ist in Wasser etwas leichter löslich als die gew. Asparaginsäure. Mit salpetriger Säure giebt sie inactive Aepfelsäure.

Asparagin $C_4H_8N_2O_3 = \begin{matrix} CH(NH_2).CO_2H \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{matrix}$, das Monamid der Asparaginsäure, findet sich in sehr vielen Pflanzen, namentlich in deren Keimen; so in den Spargeln, in der Runkelrübe, in Erbsen und Bohnenpflanzen und in den Getreidekeimen. Aus dem ausgepressten Safte dieser Pflanzen krystallisirt es häufig beim Verdunsten. Es krystallisirt mit

1 Mol. H_2O in glänzenden, vierseitigen rhombischen Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich sind. Seine wässerigen und alkalischen Lösungen lenken nach rechts, die sauren dagegen nach links ab. Es vereinigt sich mit Basen und Säuren (1 Aeq.) zu Salzen. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd wird es als weisser Niederschlag gefällt.

Beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Säuren, geht es unter NH_3-Ausscheidung in **Asparaginsäure** über. Durch salpetrige Säure wird es in Aepfelsäure übergeführt:

$$\begin{array}{l} CH(NH_2).CO_2H \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} CH(OH).CO_2H. \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array}$$

Durch Gährung bei Gegenwart von Eiweisskörpern geht es in bernsteinsaures Ammoniak über.

Oxypyroweinsäuren $C_5H_8O_5 = C_3H_5(OH)\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$.

1) **α-Oxyglutarsäure** $CH_2\langle{}^{CH(OH).CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$ (v. Ann. **208**, **66** u. Ber. **15**, 1157) entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoglutarsäure und kommt in der Melasse vor. Sie krystallisirt nur schwierig und schmilzt bei 72°. Mit HJ-Säure erhitzt, bildet sie Glutarsäure (S. 419).

Die Amidoglutarsäure $CH_2\langle{}^{CH(NH_2).CO_2H}_{CH_2.CO_2H} = C_5H_7(NH_2)O_4$, Glutaminsäure, findet sich neben Asparaginsäure in der Runkelrübenmelasse und entsteht aus Eiweisskörpern (neben den Amidofettsäuren, S. 366) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Glänzende Rhomboëder, in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt bei 140° unter theilweiser Zersetzung. Gleich allen Amidosäuren bildet sie mit Säuren und Basen Salze. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd wird sie aus der wässerigen Lösung als weisser Niederschlag gefällt.

Als γ-Amidosäure vermag die Glutaminsäure ein Amid-anhydrid (ein Lactam) zu bilden; die so (durch Erhitzen auf 190°) entstehende **Pyroglutaminsäure** $C_5H_7NO_3$ bildet beim weiteren Erhitzen Pyrrol C_4H_5N (Ber. 15, 1322):

$$\begin{array}{l} CH_2.CH\langle{}^{CO_2H} \\ | \qquad\quad \rangle NH \\ CH_2.CO \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} CH:CH \\ | \qquad \rangle NH. \\ CH:CH \end{array}$$

2) **β-Oxyglutarsäure** $CH(OH)\begin{smallmatrix}\diagup CH_2.CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H\end{smallmatrix}$, aus α-Dichlorhydrin (S. 451) mittelst Cyankalium erhalten, bildet in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, die bei 135° schmelzen.

3) **Oxypyroweinsäure** $CH_3.C(OH)\begin{smallmatrix}\diagup CH_2.CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$ entsteht aus Acetessigsäureester $CH_3.CO.CH_2CO_2.C_2H_5$ durch Einwirkung von CNH und Salzsäure, und durch Oxydation von Isovaleriansäure mit Salpetersäure (s. S. 340). Sie bildet einen dicken Syrup, erstarrt im Vacuum krystallinisch und schmilzt dann bei 108°. Gegen 200° zerfällt sie in Wasser und Citraconsäureanhydrid.

4) **Itamalsäure** ist nur in ihren Salzen beständig und zerfällt, wenn sie aus letzteren abgeschieden wird, in Wasser und ihre Lactonsäure — die **Paraconsäure** $C_5H_6O_4$ (Ann. **218**, 77):

$$\underset{\text{Itamalsäure}}{CH_2(OH).CH\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H\end{smallmatrix}} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Paraconsäure.}}{\begin{matrix} CH_2-CH\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CH_2\end{smallmatrix} \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} CO \end{matrix}}$$

Das Calciumsalz der Itamalsäure entsteht aus Itachlorbrenzweinsäure (S. 420) durch Kochen mit Calciumcarbonat. Die Paraconsäure wird am besten durch Kochen von Itabrombrenzweinsäure mit Wasser erhalten. Sie ist sehr zerfliesslich und schmilzt bei 57—58°. Durch Kochen mit Basen wird sie in Salze der Itamalsäure übergeführt; durch Destillation geht sie in Citraconsäureanhydrid über.

5) **γ-Oxy-aethylmalonsäure** $CH_2(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$. Ihre Lactonsäure, die **Butyrolactoncarbonsäure**, entsteht aus der Bromaethylmalonsäure (bei 117° schmelzend, — aus Vinylmalonsäure = Trimethylendicarbonsäure) beim Erhitzen mit Wasser:

$$CH_2Br.CH_2.CH\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix} = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CO_2H \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} CO \end{matrix} + HBr.$$

Auf 120° erhitzt zerfällt die Butyrolactoncarbonsäure in CO_2 und Butyrolacton (s. S. 361).

6) **Citramalsäure** $C_3H_5(OH)\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$, durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ (entstanden durch Addition von ClOH zu Citraconsäure) erhalten, bildet grosse Krystalle, schmilzt bei 119° und zerfällt bei 130° in Wasser und Citraconsäure.

7) **Aethyltartronsäure** $C_2H_5.C(OH)\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$, aus dem Ester der Aethylmalonsäure $C_2H_5.CH(CO_2H)_2$, durch Chloriren und Verseifen mit Barytwasser erhalten (vgl. S. 409), schmilzt bei 98° und zerfällt bei 180° in CO_2 und α-Oxybuttersäure.

Aehnliche γ-Oxydicarbonsäuren wie die Itamalsäure, welche im freien Zustande sogleich in Wasser und ihre Lactonsäuren zerfallen, sind folgende Verbindungen. Die Lactonsäuren können auch aus den entsprechenden ungesättigten Dicarbonsäuren erhalten werden (s. S. 430 u. 431):

1) **Oxypropylmalonsäure** $C_6H_{10}O_5$ und **α-Carbovalerolactonsäure** $C_6H_8O_4$

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CH<\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l}CH_3.CH.CH_2.CH.CO_2H\\ \qquad\;\; | \qquad\quad\;\; |\\ \qquad\;\; O\text{———}CO.\end{array}$$

Die Carbovalerolactonsäure ist aus der Allylmalonsäure erhalten worden (s. S. 430).

2) **Methyloxyglutarsäure** $C_6H_{10}O_5$ u. **γ-Carbovalerolactonsäure** $C_6H_8O_4$

$$CH_3.C(OH)<\begin{matrix}CO_2H\\ CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l}CH_3.C<\begin{matrix}CO_2H\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\\ \qquad\;\; | \qquad\quad\;\; |\\ \qquad\;\; O\text{———}CO.\end{array}$$

Letztere entsteht durch Oxydation von Isocaprolacton (S. 364) mit Salpetersäure (Ann. **208**, 62). Zerfliessliche Krystalle, die bei 68—70° schmelzen. Durch Kochen mit Basen entstehen aus ihr Salze der Methyloxyglutarsäure.

3) **Diaterebinsäure** $C_7H_{12}O_5$ und **Terebinsäure** $C_7H_{10}O_4$

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C.CH_2.CH<\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}\\ \qquad\;\; |\\ \qquad\;\; OH\end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l}(CH_3)_2C.CH_2.CH.CO_2H\\ \qquad\;\; | \qquad\quad\;\; |\\ \qquad\;\; O\text{———}CO.\end{array}$$

Die Terebinsäure entsteht durch Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (neben Dimethylfumarsäure, S. 430) und aus Teraconsäure (S. 431) durch Erwärmen mit HBr-Säure oder Schwefelsäure (s. S. 347). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 175° und sublimirt schon unter dieser Temperatur. Sie ist einbasisch und bildet mit Carbonaten Salze $C_7H_9MeO_4$, die in Wasser meist leicht löslich sind; durch stärkere Basen werden letztere in Salze der zweibasischen Diaterebinsäure $C_7H_{10}Me_2O_5$ übergeführt. Beim Destilliren zerfällt die Terebinsäure in CO_2 und Brenzterebinsäure (zugleich entsteht Isocaprolacton, s. S. 364). Durch Einwirkung von Natrium auf ihren Aethylester entsteht Teraconsäureester (S. 431). Mit PCl_5 entsteht Chlorterebinsäure $C_7H_9ClO_4$, aus welcher **Terebilensäure** $C_7H_8O_4$ und **Oxyterebinsäure** $C_7H_{10}O_5$ gebildet werden (Ann. **220**, 266).

Isomer mit der Terebinsäure ist die aus Allylbernsteinsäure entstehende **Carbocaprolactonsäure** $C_7H_{10}O_4$ (s. S. 431):

4) **Diaterpenylsäure** $C_8H_{14}O_5$ und **Terpenylsäure** $C_8H_{12}O_4$

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2CH.CH.CH_2.CH<\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}\\ \qquad\qquad\quad |\\ \qquad\qquad\quad OH\end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l}(CH_3)_2CH.CH.CH_2.CH.CO_2H\\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad\;\; |\\ \qquad\qquad\quad O\text{———}CO.\end{array}$$

Letztere entsteht durch Oxydation von Terpentinöl mit Chromsäuremischung (Ann. 208, 72), krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in grossen Blättern und schmilzt wasserfrei bei 90°. Mit Carbonaten bildet sie Salze der Terpenylsäure $C_8H_{11}MeO_4$, welche durch Aetzalkalien in Salze der zweibasischen Diaterpenylsäure übergehen $C_8H_{12}Me_2O_5$. Beim Destilliren zerfällt die Terpenylsäure in CO_2 und Teracrylsäure $C_7H_{12}O_2$ (s. S. 242).

Ungesättigte Oxydicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

Oxymaleïnsäure $C_4H_4O_5 = C_2H(OH)\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$, aus Brommaleïnsäure mittelst Silberoxyd erhalten, bildet feine, leicht lösliche Nadeln (v. Ber. 17, 698).

Oxyitaconsäure $C_5H_6O_5$ ist nur in ihren Salzen beständig. Ihre Lactonsäure, die einbasische **Aconsäure** $C_5H_4O_4$ entsteht aus Monobromitaconsäure (aus Itadibrombrenzweinsäure, S. 420) beim Kochen mit Wasser. Leicht lösliche rhombische Krystalle, die bei 164° schmelzen. Mit Brom vermag sie sich nicht zu verbinden (Ann. 216, 91).

Oxycitraconsäure $C_5H_6O_5$ entsteht aus Chlorcitramalsäure (S. 465) mittelst Barytwasser und bildet leicht lösliche Prismen. Vereinigt sich nicht mit Brom oder nascirendem Wasserstoff, wird aber durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 110° in Citramalsäure $C_5H_8O_5$ übergeführt.

Oxyhydromuconsäure $C_6H_8O_5$. Ihr lactonartiges Anhydrid, die einbasische **Muconsäure** $C_6H_6O_4$ entsteht aus der Dibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$ (aus Hydromuconsäure S. 430) beim Erwärmen mit Silberoxyd. Grosse, leicht lösliche Krystalle, die gegen 100° schmelzen. Mit Barytwasser gekocht zerfällt sie in CO_2, Essigsäure und Bernsteinsäure.

Dreibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

Formyltricarbonsäure, Methenyltricarbonsäure $CH(CO_2H)_3 = C_4H_4O_6$ zerfällt, wenn sie aus ihren Estern durch Alkalien oder Säuren abgeschieden wird, sogleich in CO_2 und Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ (vgl. S. 400). Ihr Triaethylester $CH(CO_2.C_2H_5)_3$ entsteht aus Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ und Chlorkohlensäureester (s. S. 399); er ist krystallinisch, schmilzt bei 29° und siedet bei 253°. Durch Natriumalkoholat erleidet er Zersetzung.

Aethenyltricarbonsäure $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH(CO_2H)_2 \end{matrix} = C_5H_6O_6$ entsteht beim Verseifen von Acetylentetracarbonsäureester $C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_4$ (S. 479) und

von Cyanbernsteinsäureestern $C_2H_3(CN)(CO_2R)_2$, schmilzt bei 159° und zerfällt in CO_2 und Bernsteinsäure. Ihr Aethylester $C_5H_3(C_2H_5)_3O_6$, aus Natriummalonsäureester und Chloressigsäureester, siedet bei 278°. Durch Chlor entsteht aus ihm der **Chloraethenyltricarbonsäureester** $C_2H_2Cl(CO_2.C_2H_5)_3$, welcher gegen 290° siedet und beim Kochen mit Salzsäure in CO_2, HCl, Alkohol und Fumarsäure zerfällt; beim Verseifen mit Alkalien zerfällt er in CO_2 und inactive Aepfelsäure (Ann. **214**, 44).

Methylaethenyltricarbonsäure $C_6H_8O_6 = \begin{array}{l} CH_3.CH,CO_2H \\ | \\ CH(CO_2H)_2 \end{array}$, **Propenyltricarbonsäure** (isomer mit Tricarballylsäure), durch Verseifen des Esters erhalten, schmilzt bei 146° und zerfällt in CO_2 und gew. Brenzweinsäure. Ihr Aethylester $C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$ entsteht aus Natriummalonsäureester und α-Brompropionsäureester und siedet bei 270°.

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Aethenyltricarbonsäureester (s. oben) kann in ihm der Wasserstoff der CH-Gruppe durch Natrium und dann (mittelst Alkyljodiden) durch Alkyle ersetzt werden (Ann. **214**, 58, Ber. **16**, 333). Es sind so **Propyl-**, **Isopropyl-** und **Allyl-aethenyltricarbonsäure** erhalten worden, welche durch Abspaltung von CO_2 die entsprechenden Dicarbonsäuren: Propyl-, Isopropyl- und Allylbernsteinsäure bilden (s. S. 422 u. 431).

Tricarballylsäure $C_6H_8O_6 = C_3H_5(CO_2H)_3$ entsteht: aus Tribromallyl beim Erhitzen mit Cyankalium und Zersetzen des gebildeten Tricyanides mit Kalilauge:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{array} \text{ giebt } \begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array};$$

durch Oxydation von Diallylessigsäure (v. S. 247); aus Acetbernsteinsäureester, durch Einwirkung von Natrium und Chloressigsäureester und Verseifen des zunächst gebildeten Acettricarballylsäureesters (s. S. 279); durch Spaltung von Isoallylentetracarbonsäure (S. 479); durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf Aconitsäure $C_6H_6O_6$, und durch Reduction von Citronensäure mittelst HJ; ferner aus sog. Dichlorglycid $C_3H_4Cl_2$ und aus Chlorcrotonsäureester $C_4H_4ClO_2.C_2H_5$ mittelst Cyankalium. Sie kommt in unreifen Runkelrüben vor und findet sich im Absatz der Vacuumpfannen der Rübenzuckerfabrikation. Die Tricarballylsäure krystallisirt in rhombischen Prismen, die

in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, und schmilzt bei 158⁰ (166⁰).

Das Silbersalz $C_6H_5O_6Ag_3$ ist in Wasser unlöslich; das Calciumsalz $(C_6H_5O_6)_2Ca_3 + 4H_2O$ bildet ein schwer lösliches Pulver. Der Triaethylester $C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$ siedet gegen 300⁰.

Zu den ungesättigten Tricarbonsäuren gehört die

Aconitsäure $C_6H_6O_6 = C_3H_3(CO_2H)_3$*). Dieselbe findet sich in verschiedenen Pflanzen, so im Eisenhut (*Aconitum Napellus*), im *Equisetum fluviatile*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe. Sie entsteht aus Citronensäure beim Erhitzen derselben für sich oder mit conc. HCl-Säure:

$$\begin{array}{lcll} CH_2.CO_2H & & CH.CO_2H & \\ | & & \| & \\ C(OH).CO_2H & = & C.CO_2H & + H_2O \\ | & & | & \\ CH_2.CO_2H & & CH_2.CO_2H & \\ \text{Citronensäure} & & \text{Aconitsäure.} & \end{array}$$

Man erhitzt rasch Citronensäure in einem Kolben, bis die Bildung weisser Dämpfe aufgehört hat und im Halse sich ölige Streifen zeigen. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, zur Krystallisation eingedampft und die krystallinische Masse mit Aether extrahirt, welcher nur Aconitsäure auflöst. Zur Reinigung zersetzt man das Bleisalz mittelst H_2S (vgl. Ber. 9, 1751).

Die Aconitsäure krystallisirt in kleinen Blättchen, die in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 186—187⁰ und zersetzt sich in CO_2 und Itaconsäure. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in Tricarballylsäure übergeführt: $C_6H_6O_6 + H_2 = C_6H_8O_6$.

Sie bildet drei Reihen von Salzen. Das tertiäre Bleisalz ist auch in heissem Wasser unlöslich. Das Calciumsalz $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$ ist schwer löslich. Der Aethylester $C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$ ist flüssig und siedet gegen 275⁰.

Die isomere **Aceconitsäure** $C_6H_6O_6$ (ihr Aethylester) ist durch Einwirkung von Natrium auf Monobromessigsäure-aethylester erhalten worden, wobei 3 Essigsäure-molecüle sich condensiren. Sie krystallisirt in feinen Nadeln und bildet Salze, die von denen der Aconitsäure verschieden sind.

Im Anschluss an die zwei- und dreiwerthigen Säuren seien hier die Chelidonsäure und Mekonsäure erwähnt, deren

---

*) Isomer mit Aconitsäure ist die Trimethylentricarbonsäure (s. diese).

Constitution noch nicht aufgeklärt ist, und die leicht in Pyridinderivate übergeführt werden können.

Chelidonsäure $C_7H_4O_6$ (?) findet sich, zugleich mit Aepfelsäure, in *Chelidonium majus.* Der Saft wird gekocht, filtrirt, mit etwas Salpetersäure versetzt und mit Bleinitrat gefällt; das Bleisalz alsdann durch H_2S zerlegt. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind, und schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Sie scheint eine zweibasische Säure zu sein, und erst durch Alkalien in Salze einer dreibasischen Säure überzugehen. Durch Kochen mit Alkalien zerfällt sie glatt in Oxalsäure und Aceton: $C_7H_4O_6 = 2C_2H_2O_4 + C_3H_6O$. Mit Ammoniak verbindet sie sich zu der Säure $C_7H_7NO_6$, welche beim Erhitzen in $2CO_2$, H_2O und Oxypyridin $C_5H_4(OH)N$ gespalten wird (Ber. **16**, 1261). Mit Hydroxylamin bildet die Chelidonsäure keine Verbindung und scheint daher nicht eine Ketonsäure zu sein.

Mekonsäure $C_7H_4O_7$ findet sich an Morphium gebunden im Opium. Der Opiumauszug wird mit Marmor gesättigt und durch Calciumchlorid meconsaures Calcium gefällt, das durch Salzsäure zerlegt wird. Sie krystallisirt mit $3H_2O$ in weissen Blättchen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind; bei 100° verliert sie das Krystallwasser. Durch Eisenoxydsalze wird ihre Lösung dunkelroth gefärbt.

Sie bildet meist Salze mit 2 Aequivalenten der Basen. Das dreibasische Silbersalz $C_7HAg_3O_7$ wird durch ammoniakalische Silberlösung gefällt und ist gelb gefärbt.

Mit Ammoniak verbindet sich Mekonsäure, ähnlich der Chelidonsäure, zu der sog. Komenaminsäure, welche beim Erhitzen mit Zinkstaub Pyridin C_5H_5N bildet (Ber. **16**, 1263, **17**, 1507).

Beim Erhitzen auf 120—200° oder beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt die Mekonsäure in CO_2 und **Komensäure** $C_6H_4O_5$, welche in kaltem Wasser schwer löslich ist und in harten Warzen krystallisirt. Sie bildet meist Salze mit 1 Aeq. der Basen. Mit Hydroxylamin geht sie eine Verbindung ein und scheint daher eine Ketonsäure zu sein. Ihr Aethylester $C_6H_3(C_2H_5)O_5$ schmilzt bei 135° und bildet mit Salpetersäure eine Nitroverbindung, welche durch Reduction Amidokomensäure $C_6H_5NO_5$ giebt. Verschiedene Derivate der Komensäure können leicht in Derivate des Picolins oder Methylpyridins $C_5H_4(CH_3)N$ übergeführt werden (Ber. **16**, 1373, **17** Ref. 105 u. 169).

Destillirt man Komensäure oder Meconsäure, so geht **Pyrokomensäure** $C_5H_4O_3$, Pyromekonsäure, über, welche in grossen, leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 117° und sublimirt schon unter 100°. Sie ist einbasisch, besitzt aber nur einen schwach sauren Charakter. Sie ist isomer mit der Brenzschleimsäure und steht vielleicht in naher Beziehung zur Furfurgruppe.

Vierwerthige Verbindungen.

Vierwerthige Alkohole.

Als Aether des vierwerthigen Alkohols oder der normalen Kohlensäure $C(OH)_4$ lässt sich der sog. Ortho-Kohlensäureester $C(O.C_2H_5)_4$ (von *Bassct*) betrachten, der durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Chlorpikrin entsteht:

$$CCl_3(NO_2) + 4C_2H_5.ONa = C(O.C_2H_5)_4 + 3NaCl + NO_2Na.$$

Er bildet eine aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei 158—159° siedet. Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht aus ihm Guanidin. Der Propylester $C(O.C_3H_7)_4$ siedet bei 224°, der Isobutylester bei 250°; der Methylester scheint nicht darstellbar zu sein (Ann. **205**, 254).

Erythrit $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$, Erythroglucin oder Phycit, kommt im freien Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. Als Erythrin (Orsellinsäure-erythritester) findet er sich in vielen Flechten und einigen Algen, namentlich in *Roccella Montagnei*, und wird aus denselben durch Verseifen mit Natronlauge oder Kalkmilch gewonnen:

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_4H_6\begin{cases}(OH)_2\\(O.C_8H_7O_3)_2\end{cases}} + 2H_2O = \underset{\text{Erythrit}}{C_4H_6(OH)_4} + \underset{\text{Orsellinsäure.}}{2C_8H_8O_4}$$

Der Erythrit bildet grosse quadratische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; in Alkohol ist er schwer löslich, in Aether unlöslich. Gleich allen mehrwerthigen Alkoholen besitzt er einen süssen Geschmack. Er schmilzt bei 126° und siedet gegen 330° (Ber. 17, 873). Beim Erwärmen mit HJ-Säure wird er zu secundärem Butyljodid reducirt:

$$C_4H_6(OH)_4 + 7HJ = C_4H_9J + 4H_2O + 3J_2.$$

Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Mesoweinsäure. Mit Säuren bildet der Erythrit Ester. Der Salpetersäureester oder der sog. Nitroerythrit $C_4H_6(O.NO_2)_4$ wird durch Auflösen von Erythrit in rauchender Salpetersäure erhalten, und scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, die bei 61° schmelzen. Er brennt mit heller Flamme; durch den Stoss explodirt er sehr heftig.

Durch Erhitzen von Erythrit mit conc. Salzsäure entsteht das Dichlorhydrin $C_4H_6(OH)_2Cl_2$ (bei 125° schmelzend), aus welchem durch Aetzkali das Dioxyd, der sog. Erythritaether

$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2.CH}\underset{\diagdown O \diagup}{.CH.CH_2}$ gebildet wird. Derselbe stellt eine stechend riechende Flüssigkeit dar, vom sp. Gew. 1,113 bei 18°, welche bei 138° siedet und schon mit Aetherdampf flüchtig ist. In seinem Verhalten ist er den Alkylenoxyden (S. 321) ganz ähnlich; mit Wasser verbindet er sich allmählig zu Erythrit, mit 2HCl zu dem Dichlorhydrin, mit 2CNH zu dem Nitril der Dioxyadipinsäure etc. (Ber. 17, 1091).

Erythritsäure $C_4H_8O_5 = C_3H_4\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases}$, Erythroglucinsäure, entsteht durch Oxydation der wässerigen Erythritlösung mittelst Platinmohr und bildet eine zerfliessliche krystallinische Masse. Sie vermag Salze auch mit 2 Aeq. der Metalle zu bilden.

Zweibasische Säuren.

Dioxymalonsäure $C_3H_4O_6 = C(OH)_2\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, welche aus Dibrommalonsäure erhalten worden ist, ist mit der Mesoxalsäure identisch (S. 410).

Weinsäure $C_4H_6O_6 = \begin{matrix}CH(OH)_CO_2H\\|\\CH(OH)_CO_2H\end{matrix}$ oder **Dioxybernsteinsäure**.

Man kennt mehrere Modificationen der Weinsäure, die alle dieselbe Structur besitzen und in einander umgewandelt werden können. Es sind das die gew. oder Rechtsweinsäure, die Linksweinsäure, die Traubensäure und die inactive Mesoweinsäure. Dieselben unterscheiden sich wesentlich durch ihr verschiedenes optisches Drehungsvermögen, geben aber alle dieselben Umwandlungsproducte und werden daher als physikalische Isomere betrachtet (v. S. 47).

Synthetisch ist die Dioxybernsteinsäure durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxyd erhalten worden:

$$\begin{matrix}CHBr.CO_2H\\|\\CHBr.CO_2H\end{matrix} + 2AgOH = \begin{matrix}CH(OH).CO_2H\\|\\CH(OH).CO_2H\end{matrix} + 2AgBr.$$

Man erhält hierbei ein Gemenge von inactiver Weinsäure mit Traubensäure. Die Traubensäure allein entsteht synthetisch aus Glyoxal mittelst CNH und Salzsäure (vgl. S. 341):

$$\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix} + 2CNH + 4H_2O = \begin{matrix}CH(OH).CO_2H\\|\\CH(OH).CO_2H\end{matrix} + 2NH_3.$$

Die Traubensäure kann in Rechts- und Linksweinsäure ge-

spalten werden (S. 476). Die gew. Rechtsweinsäure, wie auch die Traubensäure, können durch Erhitzen in die inactive Weinsäure umgewandelt werden; umgekehrt kann letztere wieder durch Erhitzen in Traubensäure übergeführt werden (S. 477).

Beim Erhitzen mit HJ-Säure werden alle Weinsäuren, durch Reduction der OH-Gruppen, zuerst in Aepfelsäure und dann in Bernsteinsäure übergeführt (S. 412); hierbei giebt die active Weinsäure active Aepfelsäure, die inactive Weinsäure aber inactive Aepfelsäure — während die Bernsteinsäure stets inactiv ist (vgl. S. 48).

1) Rechtsweinsäure oder gew. Weinsäure (*Acidum tartaricum*) ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich namentlich im Traubensafte, aus welchem sie sich bei der Gährung als saures weinsaures Kalium (Weinstein) absetzt. Sie entsteht durch Oxydation von Zuckersäure und Milchzucker mittelst Salpetersäure.

Zur Gewinnung der Weinsäure wird der rohe Weinstein durch Krystallisation gereinigt und mit gepulverter Kreide und Wasser gekocht; hierbei zerlegt er sich in leicht lösliches neutrales weinsaures Kalium und neutrales weinsaures Calcium, das sich als unlösliches Pulver ausscheidet. Aus der abfiltrirten Lösung des neutralen Kaliumsalzes fällt man alle Weinsäure als neutrales Calciumsalz mittelst Calciumchlorid. Das Calciumsalz wird dann durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, der Gyps abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft.

Die gew. Weinsäure krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, nicht aber in Aether. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Sie schmilzt bei 135° und verwandelt sich dabei in eine amorphe Modification, Metaweinsäure genannt, welche aus Wasser wieder als Weinsäure krystallisirt. Bei längerem Erhitzen auf 150° entweicht Wasser und entstehen die Anhydride (vgl. S. 346): Diweinsäure (oder Tartrilsäure) $C_8H_{10}O_{11}$, Tartrelsäure und Weinsäure-anhydrid $C_4H_4O_5$. Letzteres bildet ein weisses Pulver, das durch Kochen mit Wasser wieder in Weinsäure übergeführt wird. Bei der trockenen Destillation entstehen Brenztraubensäure und Brenzweinsäure.

Bei gemässigter Oxydation geht die Weinsäure in Oxymalonsäure (S. 460) über; durch starke Oxydationsmittel zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure.

Weinsaure Salze. Die Weinsäure bildet vorherrschend Salze mit 1 und 2 Aeq. der Metalle; es existiren aber auch Salze mit 4 Aeq. der Metalle, in denen 4 Wasserstoffatome (2 der CO_2H-Gruppen und 2 der OH-Gruppen) ersetzt sind. Solche Salze bilden die mehrwerthigen Säuren namentlich mit den wenig basischen Metallen, wie Blei und Zinn.

Das neutrale Kaliumsalz $C_4H_4K_2O_6 + {}^1/_2H_2O$ ist in Wasser leicht löslich; durch Säuren wird aus ihm das saure Salz $C_4H_5KO_6$ gefällt, das in Wasser sehr schwer löslich ist und den natürlichen Weinstein (*Cremor tartari*) bildet. Das Kalium-Natriumsalz $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$, *Seignettesalz* genannt, wird durch Sättigen von Weinstein mit Sodalösung erhalten und krystallisirt in grossen rhombischen Säulen mit hemiëdrischen Flächen. Das Calciumsalz $C_4H_4CaO_6 + 4H_2O$ wird aus neutralen weinsauren Salzen durch Calciumchlorid als ein in Wasser unlösliches krystallinisches Pulver gefällt. Es löst sich in Säuren und Alkalien; aus der alkalischen Lösung wird es beim Kochen wieder als Gallerte gefällt — eine Reaction, die zur Unterscheidung der Weinsäure von andern Säuren dient.

Das neutrale Bleisalz $C_4H_4PbO_6$ wird als käsiger Niederschlag gefällt. Kocht man seine Lösung in Ammoniak, so scheidet sich das basische Salz $C_4H_2Pb_2O_6$ aus, in welchem der Wasserstoff aller vier Hydroxyle der Weinsäure durch Blei ersetzt ist.

Weinsaures Antimonkalium $C_4H_4(SbO)KO_6 + {}^1/_2H_2O$, Brechweinstein, *Tartarus emeticus*, in welchem 1 H-Atom durch Antimonyl (SbO) vertreten ist (vgl. Ber. **13**, 1787), wird durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser gewonnen. Es krystallisirt in rhombischen Octaëdern, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren und zu einem Pulver zerfallen. Es löst sich in 14 Th. Wasser von 10°. Die Lösung schmeckt unangenehm metallisch und bewirkt Erbrechen. Erhitzt man das Salz auf 200°, so entweicht 1 Mol. H_2O und es entsteht das basische Salz $C_4H_2\overset{'''}{Sb}KO_6$, das dem basischen Bleisalz entspricht. Ueber weinsaure Salze des Antimons s. Ber. **16**, 2379.

Der Diaethylester der Weinsäure $C_2H_4O_2(CO_2.C_2H_5)_2$ wird durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung von Weinsäure beim Erhitzen erhalten und bildet eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Der saure Ester $C_2H_4O_2{<}^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2H}$ entsteht beim Verdunsten der

Lösung von Weinsäure in Alkohol, und bildet eine krystallinische zerfliessliche Masse.

Lässt man Acetylchlorid auf den Diaethylester einwirken, so wird der Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen ersetzt und es entstehen Acetyl- und Diacetylweinsäure-diaethylester $C_2H_2(O.C_2H_3O)_2(CO_2.C_2H_5)_2$; ersterer ist flüssig, letzterer schmilzt bei 67° und siedet unzersetzt gegen 290°.

Aehnlich wie durch Acetyl werden die alkoholischen OH-Gruppen auch durch die Gruppe NO_2 ersetzt (vgl. S. 324). Löst man fein gepulverte Weinsäure in conc. Salpetersäure und fügt Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich der Disalpetersäureester, die sog. Nitroweinsäure $C_2H_2(O.NO_2)_2\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ aus, als eine Gallerte, die beim Eintrocknen eine weisse glänzende Masse bildet. Sie ist in Wasser löslich; beim Erhitzen der Lösung entsteht Tartronsäure. Durch langsame Zersetzung bildet sie Tetraoxybernsteinsäure (S. 484).

Tartraminsäure $C_2H_2(OH)_2\begin{matrix}\diagup CO.NH_2\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Ihr Ammoniumsalz entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$. Calciumchlorid fällt aus dem Ammoniumsalz das Calciumsalz, aus welchem die freie Säure in grossen Krystallen erhalten wird.

Tartramid $C_2H_2(OH)_2\begin{matrix}\diagup CO.NH_2\\ \diagdown CO.NH_2\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäure-diaethylester.

2) Links-weinsäure ist der gew. Rechtsweinsäure ganz ähnlich und unterscheidet sich nur dadurch, dass sie die Polarisationsebene um ebensoviel nach links ablenkt. Auch die Salze sind sehr ähnlich und meist isomorph, zeigen aber entgegengesetzt hemiëdrische Flächen. Durch Mengen beider Säuren entsteht die optisch inactive Traubensäure, welche auch umgekehrt in beide getrennt werden kann (siehe unten).

3) Traubensäure findet sich zuweilen neben der gew. Weinsäure im Traubensaft und wird aus der Mutterlauge bei der Krystallisation des Weinsteins gewonnen.

Die Mutterlauge wird mit Kreide unter Kochen gesättigt, das ausgeschiedene Calciumsalz mittelst Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Da die Traubensäure-Krystalle an der Luft verwittern, kann man sie leicht mechanisch von den glänzenden Krystallen der gew. Weinsäure trennen.

Die Traubensäure entsteht durch Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mittelst Salpetersäure. Synthetisch entsteht sie aus Glyoxal mittelst CNH-Säure und Salzsäure,

und (neben Mesoweinsäure) aus Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd (S. 472); ferner beim Erhitzen von Desoxalsäure oder ihres Esters (S. 481) mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 100°: $C_5H_6O_8 = C_4H_6O_6 + CO_2$. Bemerkenswerth ist ihre Bildung aus Fumarsäure durch Oxydation mit Chamäleon (S. 426).

Am leichtesten gewinnt man die Traubensäure durch Erhitzen der gew. Weinsäure mit etwas Wasser ($^1/_{10}$ Th.) auf 175°, wobei letztere vollständig in inactive Weinsäure und Traubensäure verwandelt wird, welche leicht durch Krystallisation getrennt werden können.

Die Traubensäure krystallisirt mit $1H_2O$ in rhombischen Prismen, die in trockener Luft schon bei gew. Temperatur langsam verwittern und bei 100° das Krystallwasser verlieren. Sie ist in Wasser etwas weniger löslich als die gew. Weinsäure und wirkt nicht auf polarisirtes Licht. Ihre Salze sind denen der Weinsäure sehr ähnlich, zeigen aber keine hemiëdrischen Flächen. Das saure Kaliumsalz ist bedeutend löslicher als Weinstein. Das Calciumsalz ist schwerer löslich und wird selbst aus Calciumchlorid- und Gypslösung durch Traubensäure gefällt; durch Salmiak oder Essigsäure wird es nicht gelöst.

Die Traubensäure besteht aus Rechts- und Links-Weinsäure, in welche sie am besten vermittelst des Natrium-ammoniumsalzes $C_4H_4Na(NH_4)O_6 + 4H_2O$ getrennt werden kann. Sättigt man saures traubensaures Natrium mit Ammoniak und lässt krystallisiren, so bilden sich grosse rhombische Krystalle mit theils rechts, theils links liegenden hemiëdrischen Flächen. Sondert man die gleichen Krystalle, so findet man, dass erstere die Polarisationsebene nach rechts drehen und gew. Rechtsweinsäure geben, während aus den andern Linksweinsäure erhalten wird. Leichter erzielt man die Trennung, wenn man in die übersättigte Lösung des Gemenges ein Krystallfragment hineinbringt; es scheiden sich dann nur die gleichnamigen Krystalle aus. Durch Mischung von Rechts- und Linksweinsäure resultirt wieder Traubensäure.

4) Inactive Weinsäure, Mesoweinsäure, entsteht durch Oxydation von Sorbin und Erythrit mittelst Salpetersäure, ferner aus Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd (S. 472) und aus Maleïn-

säure mittelst Chamäleon (S. 426). Am leichtesten erhält man sie durch Erhitzen von gew. Weinsäure mit etwas Wasser auf 165° während etwa 2 Tagen. Man trennt sie von unveränderter Weinsäure und zugleich in geringer Menge gebildeter Traubensäure mittelst des sauren Kaliumsalzes, das in Wasser leicht löslich ist. Bei höherer Temperatur (175°) entsteht mehr Traubensäure. Auch die Traubensäure kann durch Erhitzen für sich oder mit Wasser auf 170—180° in inactive Weinsäure umgewandelt werden. Umgekehrt wird die inactive Weinsäure durch Erhitzen mit Wasser auf dieselbe Temperatur in Traubensäure übergeführt; es tritt in der Lösung zwischen beiden Säuren ein Gleichgewichtszustand ein, den man durch Aussondern einer Säure und wiederholtes Erhitzen vollständig aufheben kann (Jungfleisch).

Die inactive Weinsäure ist der Traubensäure sehr ähnlich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in langen Prismen, die im Exsiccator verwittern und dann bei 140° schmelzen. Sie ist optisch inactiv, und kann nicht direct in die activen Weinsäuren gespalten werden. Ferner unterscheidet sie sich von der Traubensäure durch ihre Salze (Ber. 17, 1412).

Dreibasische Säuren.

Die vermeintliche Carboxytartronsäure $C_4H_4O_7 = C(OH)(CO_2H)_3$ hat sich als eine zweibasische Säure — als Tetraoxybernsteinsäure $C_2(OH)_4(CO_2H)_2 = C_4H_6O_8$ (S. 484) erwiesen.

Citronensäure $C_6H_8O_7 = C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$, Oxytricarballylsäure (*Acidum citricum*), findet sich in freiem Zustande in den Citronen, Johannisbeeren, Preisselbeeren, in der Runkelrübe und in einigen andern sauren Früchten. Man gewinnt sie im Grossen aus dem Citronensaft.

Citronensaft wird aufgekocht (zur Coagulation von Eiweissstoffen), filtrirt, mit Calciumcarbonat und Kalkmilch gesättigt. Das ausgeschiedene Calciumsalz wird mittelst Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Synthetisch entsteht die Citronensäure aus β-Dichloraceton, indem die zunächst durch Einwirkung von CNH und Salzsäure gebildete Dichloracetonsäure (S. 361) mittelst Cyankalium in das Cyanid übergeführt und letzteres dann durch Salzsäure verseift wird:

CH_2Cl	CH_2Cl	$CH_2.CN$	$CH_2.CO_2H$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
CO	$C(OH).CO_2H$	$C(OH).CO_2H$	$C(OH).CO_2H$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH_2Cl	CH_2Cl	$CH_2.CN$	$CH_2.CO_2H$
β-Dichloraceton	Dichloracetonsäure	Dicyanacetonsäure	Citronensäure.

Beim Erhitzen zerfällt die Citronensäure in H_2O und Aconitsäure $C_6H_6O_6$ (S. 469), welche durch Addition von 2H in Tricarballylsäure $C_3H_5(CO_2H)_3$ übergeführt wird; sie kann daher als Oxytricarballylsäure bezeichnet werden.

Die Citronensäure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in grossen rhombischen Prismen, schmilzt bei 100° und verliert das Krystallwasser erst gegen 150°. Sie löst sich in 4 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwierig in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Kalkmilch in der Kälte nicht gefällt; beim Kochen scheidet sich das tertiäre Calciumsalz aus, das auch in Kalilauge unlöslich ist (vergl. Weinsäure). Beim Erhitzen auf 175° zerfällt die Citronensäure in Wasser und Aconitsäure (v. S. 469). Beim Schmelzen mit Kalihydrat und durch Oxydation mit Salpetersäure zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure.

Als dreibasische Säure bildet die Citronensäure drei Reihen von Salzen. Das tertiäre Kaliumsalz $C_6H_5K_3O_7 + H_2O$ wird durch Sättigen der Säure erhalten und bildet zerfliessliche Nadeln. Das secundäre Kaliumsalz $C_6H_6K_2O_7$ ist amorph; das primäre Salz $C_6H_7KO_7 + 2H_2O$ bildet grosse Prismen. Alle drei sind in Wasser leicht löslich. Das tertiäre Calciumsalz $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ (s. S. 477) bildet ein krystallinisches Pulver. Das Silbersalz $C_6H_5Ag_3O_7$ wird als weisser Niederschlag gefällt, der sich im Licht schwärzt.

Die neutralen Ester werden durch Einleiten von HCl in die alkoholischen Lösungen der Citronensäure beim Erhitzen erhalten. Der Trimethylester $C_3H_4(OH).(CO_2.CH_3)_3$ ist krystallinisch, schmilzt bei 79° und destillirt gegen 285° unter theilweiser Zersetzung in Aconitsäureester und Wasser. Der Triaethylester $C_3H_4(OH)(CO_2.C_2H_5)_3$ siedet gegen 280°.

Lässt man auf die Ester Acetylchlorid einwirken, so wird auch der alkoholische Wasserstoff ersetzt. Die Acetylverbindung $C_3H_4(O.C_2H_3O)(CO_2.C_2H_5)_3$ siedet bei 288°. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf die Ester wird ebenfalls der alkoholische Wasserstoff durch Nitro ersetzt.

Citramid $C_3H_4(OH)(CO.NH_2)_3$ ist durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aethylester erhalten worden.

Vierbasische Säuren.

Acetylentetracarbonsäureester $\begin{matrix} CH(CO_2.C_2H_5)_2 \\ | \\ CH(CO_2.C_2H_5)_2 \end{matrix} = C_6H_2(C_2H_5)_4O_8$ entsteht durch Zusammenwirkung von Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Chlormalonsäureester $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2$ und durch Einwirkung von Jod auf Natriummalonsäureester. Er bildet lange glänzende Nadeln, schmilzt bei 75⁰ und siedet bei 305⁰. Mit Natriumaethylat bildet er eine Dinatriumverbindung (Ber. 17, 449). Durch wässerige Kalilauge wird er unter Abspaltung von CO_2 zu Aethenyltricarbonsäure verseift (S. 467) (Ann. 214, 72).

Durch Einwirkung von Natrium und Chloressigsäureester auf Aethenyltricarbonsäureester entsteht der Ester der

Isoallylentetracarbonsäure $C(CO_2H)_2\begin{matrix}\diagup CH_2.CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H\end{matrix}$, welcher bei 295⁰ unter geringer Zersetzung siedet. Die freie Isoallylentetracarbonsäure, durch Verseifen des Esters mit Kalilauge erhalten, krystallisirt aus Wasser in Prismen und schmilzt bei 151⁰ unter Zersetzung in CO_2 und Tricarballylsäure $CH(CO_2H)\begin{matrix}\diagup CH_2.CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H\end{matrix}$.

Eine ungesättigte Verbindung ist die

Dicarbontetracarbonsäure $\begin{matrix} C(CO_2H)_2 \\ \| \\ C(CO_2H)_2 \end{matrix}$. Ihr Tetraaethylester entsteht durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Chlormalonsäureester, in dem 2 Mol. des zunächst gebildeten Natriumchlormalonsäureesters $CNaCl(CO_2R)_2$ (S. 409) zusammenwirken. Der Ester krystallisirt in grossen Tafeln, schmilzt bei 58⁰ und siedet gegen 325⁰ (Ann. 214, 77).

Fünfwerthige Verbindungen.

Ein fünfwerthiger ungesättigter Alkohol ist der

Quercit $C_6H_{12}O_5 = C_6H_7(OH)_5$. Er findet sich in den Eicheln und wird durch Extraction mit Wasser gewonnen; die beigemengten Zuckerarten werden durch Gährung zerstört. Er krystallisirt in harten monoklinen Prismen, die bei 235⁰ schmelzen, löst sich in 8 Th. Wasser und schmeckt süss. Die 5 Hydroxyle können in ihm durch Säureradicale vertreten werden. Das Pentaacetat $C_6H_7(O.C_2H_3O)_5$, durch Erhitzen von Quercit mit Essigsäureanhydrid entstehend, bildet eine amorphe zerfliessliche Masse. Sehr bemerkenswerth ist, dass beim Erhitzen von Quercit für sich oder

mit KOH oder HJ-Säure verschiedene Benzolderivate (Phenol, Chinon, Hydrochinon, Brenzcatechin) entstehen.

Eine ähnliche Constitution scheint auch der **Pinit** $C_6H_{12}O_5$ zu besitzen. Er findet sich im Harz von *Pinus lambertina* und bildet warzige Krystalle, die gegen 150° schmelzen.

Quercit und Pinit gleichen schon ganz den Zuckerarten; sie schmecken süss und sind optisch activ, reduciren aber nicht Metallsalze und vergähren nicht mit Hefe.

Eine einbasische tetrahydrische Säure ist die **Saccharinsäure** $C_6H_{12}O_6$, deren Lacton das **Saccharin** $C_6H_{10}O_5$ darstellt:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).C(OH)\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$$

Saccharinsäure

$$\begin{array}{l}CH_2(OH).CH.CH(OH).C(OH).CH_3 \\ \qquad\quad\;\, | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad\;\, O \text{———} CO\end{array}$$

Saccharin.

Das Calciumsalz der Saccharinsäure entsteht durch Kochen von Dextron und Levulose (oder von Invertzucker) mit Kalkmilch. Scheidet man die Säure aus dem Salze aus, so zerfällt sie in Wasser und ihr Lacton — das Saccharin (Ber. 15, 2954). Letzteres ist in kaltem Wasser schwer löslich (in 18 Th.), bildet grosse Krystalle, schmeckt bitter, schmilzt bei 160° und sublimirt unzersetzt. Durch heisses Wasser wird es theilweise in Saccharinsäure übergeführt (s. S. 347). Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor wird das Saccharin zu symm. Caprolacton (S. 364) reducirt (Ber. 16, 182).

Die wässerige Lösung des Saccharins ist rechtsdrehend; die Salze drehen nach links.

Durch Oxydation von Saccharin mit Salpetersäure entsteht das sog. **Saccharon** $C_6H_8O_6$ — das Lacton der **Saccharonsäure** $C_6H_{10}O_7$ (Ann. 218, 363):

$$\begin{array}{l}CO_2H.CH.CH(OH).C(OH).CH_3 \\ \qquad\quad\;\, | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad OH \qquad\quad\;\, CO_2H\end{array} \qquad \begin{array}{l}CO_2H.CH.CH(OH).C(OH).CH_3 \\ \qquad\quad\;\, | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad\;\, O \text{———} CO\end{array}$$

Saccharonsäure — Saccharon.

Das Saccharon krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in grossen Krystallen; seine Lösung ist schwach linksdrehend. Mit Carbonaten bildet es Salze $C_6H_7MeO_6$, welche leicht in Salze der Saccharonsäure $C_6H_8Me_2O_7$ übergehen. Durch Kochen mit HJ-Säure und Phosphor wird es zu α-Methylglutarsäure (S. 421) reducirt.

Verschieden vom Saccharin ist das aus Milchzucker durch Kochen mit Kalkwasser entstehende **Isosaccharin** $C_6H_{10}O_5$ — das Lacton der **Isosaccharinsäure** $C_6H_{12}O_6$ (Ber. **16**, 2625).

Eine zweibasische trihydrische Säure ist die **Aposorbinsäure** $C_5H_8O_7 = C_3H_3(OH)_3\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO_2H}{\diagdown CO_2H}$. Sie entsteht neben Weinsäure durch Oxydation von Sorbin mittelst Salpetersäure und krystallisirt in kleinen Blättchen, die gegen 110° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser leicht löslich und zweibasisch.

Eine dreibasische dihydrische Säure ist die **Desoxalsäure** $C_5H_6O_8 = C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$, Dioxyaethenyltricarbonsäure. Ihr Triaethylester $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäurediaethylester und bildet grosse glänzende Prismen, die bei 85° schmelzen; löst sich in 10 Th. Wasser, leicht in Aether. Durch Verseifen des Esters mit Barytwasser, Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und langsames Eindunsten der Lösung bei 40° erhält man die freie Desoxalsäure, als eine zerfliessliche krystallinische Masse. Beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung, oder beim Erhitzen des Esters mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 100°, zerfällt die Desoxalsäure in CO_2 und Traubensäure: $C_5H_6O_8 = C_4H_6O_6 + CO_2$. Die zwei Hydroxyle des Desoxalsäureesters können durch Säureradicale vertreten werden. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird die Desoxalsäure, unter Abspaltung von CO_2, zu Bernsteinsäure reducirt. Ihre Structur und die Umwandlung in Traubensäure werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} HO.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO_2H}{\diagdown CO_2H} \\ \quad | \\ HO.CH_CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} HO.CH_CO_2H \\ \quad | \\ HO.CH_CO_2H \end{array} + CO_2$$

Desoxalsäure **Traubensäure.**

Homolog mit der Desoxalsäure ist die

Oxycitronensäure $C_6H_8O_8 = CH_2(CO_2H).C(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO_2H}{\diagdown CH(OH).CO_2H}$, Dioxytricarballylsäure. Diese findet sich, neben Aconitsäure, Tricarballylsäure und Citronensäure, im Rübensafte und entsteht aus Chlorcitronensäure (aus Aconitsäure und ClOH) durch Kochen mit Alkalien oder Wasser. Sie krystallisirt in Nadeln (Ber. **16**, 1078).

Eine fünfbasische Säure ist die **Propargylpentacarbonsäure** $C_8H_8O_{10} = C_3H_3(CO_2H)_5$. Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Chloraethenyltricarbonsäureester (S. 468).

Sechswerthige Verbindungen.

$C_6H_8(OH)_6$	$C_5H_6\begin{cases}(OH)_5\\CO_2H\end{cases}$	$C_4H_4\begin{cases}(OH)_4\\(CO_2H)_2\end{cases}$
Mannit Dulcit Sorbit	Mannitsäure Gluconsäure	Zuckersäure Schleimsäure.

Da in allen Alkoholen jedes Kohlenstoffatom nur eine Hydroxylgruppe trägt, so müssen wir schliessen, dass auch in den 6-werthigen Alkoholen, Mannit und Dulcit, die 6 Hydroxyle an 6 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Der Mannit leitet sich wahrscheinlich von dem normalen Hexan C_6H_{14} ab, da er durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure secundäres Hexyljodid bildet.

$$C_6H_8(OH)_6 + 11HJ = C_6H_{13}J + 6H_2O + 5J_2.$$

Der Dulcit giebt dasselbe Hexyljodid und scheint daher nur physikalisch isomer zu sein.

Mannit $C_6H_{14}O_6$ findet sich ziemlich häufig in den Pflanzen, namentlich in der Lärche und in der Mannaesche (*Fraxinus ornus*), deren eingetrockneter Saft die Manna darstellt. Er bildet sich bei der schleimigen Gährung verschiedener Zuckerarten und kann künstlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Traubenzucker, leichter auf Lävulose erhalten werden ($C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$) (v. Ber. **16**, 3010, **17**, 227). Man gewinnt den Mannit, indem man Manna mit Alkohol auskocht und die Lösung krystallisirt.

Der Mannit krystallisirt in feinen Nadeln oder rhombischen Prismen; löst sich in 5 Th. kalten Wassers, leicht in kochendem Alkohol, nicht aber in Aether. Er ist inactiv, schmeckt sehr süss und schmilzt bei 166°. Lässt man die wässerige Lösung mit Platinschwarz stehen, so entsteht die sog. Mannitose $C_6H_{12}O_6$, welche mit Lävulose wahrscheinlich identisch ist (Ber. **17**, 227). Durch Salpetersäure wird Mannit zu Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ und Oxalsäure, durch Chamäleonlösung zu Ameisensäure, Oxalsäure und wenig Weinsäure oxydirt.

Beim Erhitzen auf 200° verliert der Mannit Wasser und geht in die Anhydride, Mannitan $C_6H_{12}O_5$ und Mannid $C_6H_{10}O_4$ über. Letzteres wird auch durch Destillation von Mannit im Vacuum erhalten; es schmilzt bei 87° und siedet bei 274° (Ber. **17**, Ref. 108).

Aehnlich den Zuckerarten, bildet Mannit mit Basen Verbindungen, wie $C_6H_{14}O_6.CaO$. Beim Erhitzen mit organischen Säuren entstehen gewöhnlich Esterderivate des Mannitans:

$$\underset{\text{Mannit}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Stearinsäure}}{4C_{18}H_{36}O_2} = \underset{\text{Stearinsäure-Mannitan.}}{C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5} + 5H_2O$$

Der Hexaacetylester des Mannits $C_6H_8(O.C_2H_3O)_6$ entsteht beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäure-anhydrid; er ist krystallinisch und schmilzt gegen 100°.

Erhitzt man Mannit mit conc. Salzsäure, so entsteht ein Dichlorhydrin $C_6H_8\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right.$, das in Blättchen krystallisirt. Mit HBr-Säure entsteht ein Dibromhydrin $C_6H_8\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\ Br_2\end{matrix}\right.$.

Der Salpetersäure-ester $C_6H_8(O.NO_2)_6$, **Nitromannit** genannt, wird durch Auflösen von Mannit in einem Gemenge von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen und verpufft; durch Schlag explodirt er sehr heftig. Durch Alkalien, wie auch Schwefelammonium, wird aus ihm wieder Mannit regenerirt.

Dulcit $C_6H_{14}O_6$, Melampyrin, findet sich in verschiedenen Pflanzen und wird aus der Dulcitmanna (aus Madagascar stammend) gewonnen. Künstlich wird er durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker und Galactose erhalten. Er krystallisirt in grossen monoklinen Prismen von süsslichem Geschmack, löst sich schwerer in Wasser als Mannit und ist auch in kochendem Alkohol fast unlöslich. Schmilzt bei 188°. Der Hexaacetylester $C_6H_8(O.C_2H_3O)_6$ schmilzt bei 171°. Beim Erhitzen mit HJ-Säure entsteht dasselbe Hexyljodid wie aus Mannit. Mit Salpetersäure oxydirt bildet Dulcit Schleimsäure.

Sorbit $C_6H_{14}O_6 + {}^1/_2H_2O$ findet sich in den Vogelbeeren und bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen verliert er das Krystallwasser und schmilzt gegen 110°.

Mannit, Dulcit und Sorbit unterscheiden sich von den wahren Zuckerarten durch ihre Unfähigkeit durch Hefe zu gähren; ferner reduciren sie nicht alkalische Kupferlösung.

Isodulcit $C_6H_{14}O_6$ entsteht aus den Glycosiden Quercitrin und Xanthoramnin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und bildet grosse, glasglänzende Krystalle, die bei 93° schmelzen. Bei 100° verliert er 1 Mol. H_2O und geht in Isodulcitan $C_6H_{12}O_5$

über, das sich in Wasser wieder zu Isodulcit löst. Durch sein Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = +8,07$) und seine Fähigkeit alkalische Kupferlösung zu reduciren nähert sich der Isodulcit den Glycosen; er vermag aber nicht mit Hefe zu gähren.

Einbasische Säuren.

Mannitsäure $C_6H_{12}O_7 = C_5H_6\begin{cases}(OH)_5\\CO_2H\end{cases}$, durch Einwirkung von Platinschwarz auf wässerige Mannitlösung entstehend, bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche gummiartige Masse. Sie scheint vorherrschend Salze mit 2 Aeq. der Metalle zu bilden.

Gluconsäure $C_6H_{12}O_7 = C_5H_6(OH)_5.CO_2H$, **Dextronsäure, Maltonsäure**, mit normaler Structur, entsteht durch Oxydation von Dextrose und Rohrzucker, von Dextrin, Stärke und Maltose mit Chlor- oder Bromwasser und Silberoxyd (Ann. 220, 335). Sie bildet einen in Alkohol fast unlöslichen Syrup. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 3, das Calcium mit 1 Mol. Wasser. Sie reducirt nicht die Fehling'sche Kupferlösung. Durch weitere Oxydation bildet sie Zuckersäure. Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor entsteht normales Caprolacton (Ber. 17, 1296).

In naher Beziehung zu den vorstehenden Säuren stehen:

Lactonsäure $C_6H_{10}O_6$, welche aus Milchzucker und Galactose bei der Einwirkung von Bromwasser und Silberoxyd gebildet wird. Eine zerfliessliche Krystallmasse, die bei 100° schmilzt und alkalische Kupfer- und Silberlösung reducirt. Beim Erwärmen mit Silberoxyd wird sie zu Glycolsäure und Oxalsäure oxydirt.

Glycuronsäure $C_6H_{10}O_7$ entsteht aus Camphoglycuronsäure (nach der Fütterung mit Kampher im Hundeharn vorkommend) und aus Euxanthinsäure durch Spaltung beim Kochen mit verdünnten Säuren. Beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung geht sie in ihr Lacton $C_6H_8O_6$ über. Letzteres krystallisirt in dicken Tafeln, von süssem Geschmack, schmilzt bei 169° und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen (Ber. 15, 1967).

Zweibasische Säuren.

Tetraoxybernsteinsäure $C_4H_6O_8 = \begin{array}{l}C(OH)_2.CO_2H\\|\\C(OH)_2.CO_2H\end{array}$, **Dioxyweinsäure**, früher für Carboxytartronsäure $C(OH)(CO_2H)_3$ gehalten, entsteht durch Einwirkung von N_2O_3 auf Protocatechusäure, Brenzcatechin und Guajacol in aetherischer Lösung; ferner aus Nitroweinsäure

durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure (Ann. **221**, 246). Nach Zusatz von Natriumcarbonat zu der wässerigen Lösung scheidet sich das Natriumsalz $C_4H_4Na_2O_8 + 2H_2O$ als schwer lösliches Krystallpulver ab. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt es in CO_2 und tartronsaures Natron $C_2H_2Na_2O_5$. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird die Säure in inactive Weinsäure und Traubensäure übergeführt. Es erklärt sich dies Verhalten daraus, dass die Tetraoxybernsteinsäure eine Diketonsäure $\begin{array}{l}CO.CO_2H\\|\\CO.CO_2H\end{array}$ darstellt, welche, analog der Glyoxylsäure und Mesoxalsäure, 2 Mol. Wasser gebunden enthält, die leicht abgespalten werden können.

Zuckersäure $C_6H_{10}O_8 = C_4H_4\begin{cases}(OH)_4\\(CO_2H)_2\end{cases}$ entsteht durch Oxydation von Mannit, Rohrzucker, Glycose und vielen andern Kohlenhydraten mittelst Salpetersäure.

Man erhitzt Rohrzucker (1 Th.) mit gew. Salpetersäure (3 Th.) bis zum Eintreten einer heftigen Reaction, kühlt ab und erwärmt aufs Neue auf etwa 50°, bis die Entwickelung der braunen Dämpfe aufgehört hat. Hierauf verdünnt man mit Wasser ($^1/_2$ Vol.), sättigt mit Kaliumcarbonat und fügt überschüssige Essigsäure hinzu. Nach einigen Tagen scheidet sich dann das primäre Kaliumsalz in harten Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt. Zur Gewinnung der freien Säure zerlegt man das Cadmiumsalz mittelst H_2S.

Die Zuckersäure bildet eine zerfliessliche, gummiartige Masse und löst sich leicht in Alkohol. Aus Rohrzucker dargestellt, lenkt ihre Lösung nach rechts ab und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Sie bräunt sich bei 100° und zersetzt sich. Durch Oxydation mittelst Salpetersäure entstehen Rechtsweinsäure und Oxalsäure.

Sie bildet saure und neutrale Salze. Das primäre Kaliumsalz $C_6H_9KO_8$ und das Ammoniumsalz $C_6H_9(NH_4)O_8$ krystallisiren gut und sind in kaltem Wasser schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze sind zerfliesslich; die Salze der Schwermetalle sind unlöslich. Der Diaethylester $C_4H_4(OH)_4(CO_2.C_2H_5)_2$ ist krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Bildet mit Ammoniak das Amid $C_4H_4(OH)_4(CO.NH_2)_2$, ein weisses Pulver. Lässt man auf den Ester Acetylchlorid einwirken, so entsteht die Tetraacetylverbindung $C_4H_4(O.C_2H_3O)_4(CO_2.C_2H_5)_2$, welche in Wasser unlösliche Prismen bildet, die bei 61° schmelzen.

Ueber eine Isozuckersäure s. Ber. 17, 246.

Schleimsäure $C_6H_{10}O_8 = C_4H_4\begin{cases}(OH)_4\\(CO_2H)_2\end{cases}$ entsteht durch Oxydation von Dulcit, Milchzucker, Galactose und fast aller Gummiarten.

1 Th. Milchzucker wird mit 2 Th. Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) in derselben Weise erwärmt wie bei der Darstellung der Zuckersäure aus Rohrzucker (S. 485). Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Schleimsäure als krystallinisches Pulver aus.

Sie bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das sich in 60 Th. kochenden Wassers löst; in kaltem Wasser und in Alkohol ist sie fast unlöslich. Sie schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Durch andauerndes Kochen mit Wasser geht sie in die isomere Paraschleimsäure über. Beim Kochen mit Salpetersäure zerfällt sie in Traubensäure und Oxalsäure. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und bildet Pyroschleimsäure, die überdestillirt:

$$C_6H_{10}O_8 = C_5H_4O_3 + 3H_2O + CO_2.$$

Beim Erhitzen mit HJ-Säure entsteht durch Reduction der 4 Hydroxylgruppen Adipinsäure $C_6H_{10}O_4 = C_4H_8(CO_2H)_2$.

Das neutrale Kalium- und Ammoniumsalz $C_6H_8(NH_4)_2O_8$ krystallisiren gut und sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich; die primären Salze lösen sich leicht. Das Silbersalz $C_6H_8Ag_2O_8$ wird als unlöslicher Niederschlag gefällt. Beim Erhitzen zersetzt sich das neutrale Ammoniumsalz in NH_3, Wasser und Pyrrol C_4H_5N.

Der Diaethylester $C_4H_4(OH)_4(CO_2.C_2H_5)_2$ wird durch Erwärmen von Schleimsäure und Alkohol mit Schwefelsäure gewonnen. Er ist krystallinisch, löst sich in heissem Wasser und schmilzt bei 158°. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht aus ihm die Tetraacetylverbindung, die bei 177° schmilzt.

Eine sechsbasische Säure ist die

Butanhexancarbonsäure $C_{10}H_{10}O_{12} = C_4H_4(CO_2H)_6$. Ihr Hexaethylester entsteht durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureesters (S. 467) und bildet bei 56° schmelzende grosse Krystalle.

Kohlenhydrate.

Unter Kohlenhydraten versteht man eine Gruppe von Verbindungen mit 6 oder einem Multiplum von 6 Atomen Kohlenstoff, in welchen das Verhältniss von Wasserstoff zu

Sauerstoff dasselbe ist wie im Wasser. Sie sind als Derivate der 6-werthigen Grenzalkohole $C_6H_{14}O_6$ aufzufassen. Man unterscheidet unter ihnen folgende Gruppen:

$C_6H_{12}O_6$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Traubenzucker	Rohrzucker	Dextrin
oder Dextrose	Milchzucker	Gummi
Fruchtzucker	Mycose	Glycogen
oder Lävulose	Melitose	Stärke
Galactose	Melicitose	Cellulose.
Arabinose.		

Die Körper der ersten Gruppe, welche Glycosen genannt werden, enthalten 2 Atome Wasserstoff weniger als die sechswerthigen Grenzalkohole $C_6H_8(OH)_6$, und können einige derselben durch nascirenden Wasserstoff in letztere übergeführt werden; so entsteht aus Dextrose und Lävulose Mannit, während Galactose Dulcit bildet. In Folge dieses Verhaltens, wie auch wegen ihrer Fähigkeit ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferoxydlösungen zu reduciren, wurden die Glycosen als Aldehyde der Grenzalkohole aufgefasst, nach der Formel

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO.$$

Da aber die Reductionsfähigkeit nicht allein der Aldehydgruppe CHO, sondern auch einigen anderen Atomgruppirungen eigen ist (v. S. 185), und die allen Aldehyden zukommende Reaction, durch SO_2 entfärbte Rosanilinsalzlösungen zu röthen, bei den Glycosen nicht eintritt, — so erscheint es möglich, dass dieselben als Ketonalkohole (v. S. 266), nach der Formel

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.CH_2.OH$$

aufzufassen sind (v. Ber. **13**, 2344 und **14**, 2529). Es spricht hierfür auch, dass durch Erhitzen mit Aetzkali Acetol $CH_3.CO.CH_2.OH$ (S. 266) gebildet wird (Ber. **16**, 840). Vielleicht jedoch enthält die Glycose ein lactonartig gebundenes Sauerstoffatom (Ber. **16**, 923).

Sehr charakteristisch für die Glycosen ist ihre Gährungsfähigkeit durch Hefe, wobei sie in Alkohol und CO_2 zerfallen:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

Die Körper der zweiten Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$ bilden die wahren Zuckerarten und sind als Anhydridverbindungen der Glycosen zu betrachten, entstanden durch Zusammentritt

von zwei Molecülen unter Ausscheidung von $1H_2O$. Sie stehen zu den Glycosen in ähnlicher Beziehung, wie das Diaethylenglycol zum Glycol oder das Diglycerin zum Glycerin, und können daher auch als Disaccharate bezeichnet werden:

$$2C_6H_7O(OH)_5 - H_2O = \begin{matrix} C_6H_7O \\ C_6H_7O \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} (OH)_4 \\ O \\ (OH)_4 \end{matrix} \right. .$$

Es wird dies dadurch bestätigt, dass sie beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wieder 1 Mol. H_2O aufnehmen und in 2 Molecüle der Glycosen zerfallen. So giebt:

Rohrzucker + H_2O = Dextrose + Lävulose
Milchzucker + H_2O = Galactose + Dextrose
Maltose, Melicitose + H_2O = Dextrose + Dextrose
Melitose + H_2O = Dextrose + Eukalyn.

Durch Hefe werden sie (mit Ausnahme von Maltose) nicht direct vergohren, sondern zerfallen zunächst in die sie componirenden Glycosen.

Die Körper der dritten Gruppe, von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, besitzen wahrscheinlich alle ein höheres Moleculargewicht, da sie beim Kochen mit verdünnten Säuren gewöhnlich in mehrere Kohlenhydrate zerfallen. So entstehen aus der Stärke Maltose und Dextrin, welchen wenigstens die verdoppelte Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ zukommt. Man kann sie daher als Polysaccharate bezeichnen.

Die Kohlenhydrate finden sich sehr häufig in den Pflanzen, einige auch in thierischen Organismen. Die Zellmembrane aller Pflanzen bestehen aus Cellulose und enthalten Stärke, Gummi und verschiedene Zuckerarten abgelagert. Die Glycosen sind meist in den reifen Früchten enthalten.

Directe synthetische Methoden zur Darstellung der Kohlenhydrate sind nicht näher bekannt; es sind jedoch zuweilen süss schmeckende, zuckerähnliche Substanzen künstlich erhalten worden, so das bei der Einwirkung starker Basen auf Oxymethylen entstehende sog. Methylenitan (s. Ber. 16, 919).

Fast alle Kohlenhydrate lenken in Lösungen die Polarisationsebene theils nach rechts, theils nach links ab. Das specif. Drehungsvermögen (v. S. 46) ist meist durch die Temperatur und die Concentration der Lösung beeinflusst.

Ferner zeigen die Lösungen häufig die Erscheinung, dass sie nach einigem Stehen ein anderes Drehungsvermögen besitzen (Birotation und Semirotation, vergl. Traubenzucker). Der Eintritt der constanten Rotation kann meist durch kurzes Erhitzen der Lösungen erreicht werden. Die Bestimmung des Drehungsvermögens der Lösung einer bestimmten Zuckerart mittelst des Saccharimeters wird häufig zur Ermittelung ihres procentischen Gehaltes angewandt — optische Zuckerprobe.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden alle Kohlenhydrate in Glycosen gespalten (s. S. 488). Eine ähnliche Zersetzung erleiden sie durch die Einwirkung verschiedener ungeformter Fermente (eiweissartiger Körper unbekannter Zusammensetzung), wie der Diastase, welche sich beim Keimen von Gerste und andern Körnerfrüchten bildet, der Synaptase oder des Emulsins, das in süssen und bittern Mandeln enthalten ist. Aehnlich wirken das lösliche Ferment der Hefe, ferner Speichel, Bauchspeichel und andere thierische Secrete. So wird durch Hefe Rohrzucker in Dextrose und Lävulose gespalten, Stärke in Dextrin und Maltose.

Viele Kohlenhydrate erleiden leicht durch Gährung eine weitergehende Zersetzung; dieselbe ist fast stets durch die Anwesenheit lebender mikroscopischer Organismen verursacht, deren Keime in der Luft vorhanden sind. Es muss daher die Zersetzung (Gährung) als das Produkt des Lebensprocesses dieser Organismen aufgefasst werden, zu dessen Unterhaltung gewisse Bedingungen nöthig sind: eine bestimmte Temperatur und Verdünnung der Lösung, Anwesenheit von Eiweissstoffen, mineralischen Salzen, Luft und dergl. Genauer sind folgende Gährungsarten bekannt.

Die Alkoholgährung wird durch Hefe bewirkt, welche aus kleinen (0,01 Mm. grossen) Zellen des Hefepilzes (*Sacharomyces cerevisiae* und *vini*) besteht, die sich beim Gähren durch Knospenbildung vermehren. Die Alkoholgährung findet bei Temperaturen von 3—35^0 C. statt und verläuft am schnellsten bei 20—30^0. Zur Einleitung derselben ist anfangs Sauerstoff nothwendig, später geht sie auch ohne Luftzutritt vor sich. Bei dieser Gährung zerfallen die Glycosen hauptsächlich in Alkohol und Kohlendioxyd: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$. Zugleich entstehen etwas Glycerin

(bis zu 2,5%), Bernsteinsäure (0,6%) und Fuselöle. Die Glycosen gähren direct; Dextrose etwas schneller als Lävulose. Die Disaccharate $C_{12}H_{22}O_{11}$ werden zuerst durch das lösliche Ferment der Hefe in Glycosen gespalten; ihre Gährung geht daher langsamer vor sich und bedarf mehr Hefe.

Ausser durch Saccharomycesarten wird die Alkoholgährung auch durch andere Sprosspilze, wie *Mucor mucedo* hervorgerufen. Sehr interessant sind die verschiedenartigen Gährungserscheinungen, die durch Spaltpilze (*Schizomyceten*) hervorgebracht werden und scheint es, dass die Bildung von Fuselölen (Butyl- und Amylalkohol) bei der gew. Hefegährung durch dieselben verursacht ist.

Alkoholgährung ohne Mitwirkung von Organismen findet in unverletzten reifen Früchten (Weintrauben, Kirschen) statt, wenn dieselben in einer CO_2-Atmosphäre verweilen.

Die Milchsäure-gährung, bei welcher die Glycosen, Rohrzucker, Milchzucker und die Gummiarten direct in Milchsäure zerfallen:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3,$$

wird durch stäbchenförmige Organismen (Bacterien) bewirkt, deren Entwickelung die Anwesenheit faulender Eiweissstoffe (faulen Käse) verlangt und nur in nicht zu sauren Flüssigkeiten vor sich geht (vergl. S. 355). Die günstigste Temperatur beträgt 30—50°. Bei längerem Gähren erleiden die gebildeten milchsauren Salze die Buttersäure-gährung, welche durch das Auftreten anderer stabförmiger Organismen verursacht wird (vergl. S. 225): $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$.

Bei der schleimigen Gährung, bei welcher kettenförmig gereihte Zellen (von 0,001 Mm. Durchmesser) auftreten, wird Traubenzucker unter Entwickelung von CO_2 in eine schleimige, gummiartige Substanz umgewandelt. Zugleich entstehen auch Mannit und Milchsäure.

Beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien bräunen sich die Glycosen und verwandeln sich in humusartige Körper. Die Di- und Poly-saccharate sind beständiger. Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat entsteht aus allen Oxalsäure. Aus alkalischen Lösungen von Kupferoxydsalzen (vermittelt durch Weinsäure) scheiden die Glycosen $C_6H_{12}O_6$ beim Erwärmen Kupferoxydul aus, und zwar reducirt 1 Mol. Glycose sehr nahe 5 Atome Cu als Cu_2O. Es beruht hierauf das gew. massanalytische Verfahren der Zuckerbestimmung mittelst der sog. Fehling'schen Flüssigkeit. Die Di- und Polysaccharate reduciren letztere selbst nicht beim Kochen;

nur Maltose reducirt beim Erwärmen, Milchzucker erst beim Kochen. Es müssen daher die nicht reducirenden Zuckerarten, zur Bestimmung nach diesem Verfahren, zuerst durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glycosen umgewandelt (invertirt) werden. Aehnlich reduciren die Glycosen, ferner Maltose und Milchzucker, auch die edlen Metalle aus ihren Salzlösungen.

Man bereitet die Fehling'sche Flüssigkeit gewöhnlich, indem man 34,64 Gr. krystallisirtes Kupfersulfat in Wasser löst, dann 200 Gr. Seignettesalz und 600 Ccm. Natronlauge vom specif. Gewicht 1,12 hinzufügt und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. 10 Ccm. dieser Lösung verlangen zur vollständigen Reduction 0,05 Gr. Glycose. Da das Ende der Reduction nur schwierig zu erkennen ist, so empfiehlt es sich häufig das ausgeschiedene Kupferoxydul gewichtsanalytisch zu bestimmen (Ber. 13, 826).

Aus einer Lösung von essigsaurem Kupfer, die mit wenig Essigsäure versetzt ist (13,3 Gr. Kupferacetat und 2 Gr. Eisessig auf 200 Cc. Wasser gelöst — Barfoed'sches Reagens), wird durch die Glycosen schon bei gew. Temperatur Cu_2O reducirt, während Maltose erst beim Erwärmen einwirkt.

Viele Kohlenhydrate besitzen die Fähigkeit sich mit Basen, wie CaO, BaO, PbO, zu Verbindungen zu vereinigen, welche man Saccharate nennt, und die den Alkoholaten entsprechen. Auch mit NaCl und einigen anderen Salzen bilden sie krystallinische Verbindungen.

Ferner kann der Wasserstoff der Hydroxyle auch durch Säureradicale vertreten werden. Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäureester (sog. Nitrokörper). Die Ester der Essigsäure werden am besten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, namentlich bei Gegenwart von Wasser-entziehendem Natriumacetat dargestellt und gelingt es so meist alle Hydroxyle zu substituiren.

Da die Elementaranalyse meist keine sichere Entscheidung über die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen giebt, so bestimmt man dieselben durch Verseifen mit titrirten Alkalilösungen; in vielen Fällen wendet man besser Magnesia an (Ber. 12, 1531). Oder man zerlegt die Acetylverbindungen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und titrirt die überdestillirte Essigsäure (Ann. 220, 217).

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure SO_3HCl auf die Kohlenhydrate entstehen, ähnlich wie bei den ein- und mehrwerthigen Alkoholen, Aetherschwefelsäuren (Ber. 12, 2016).

Ester der Zuckerarten mit organischen Säuren finden sich vielfach in den Pflanzen und werden Glycoside genannt. So sind die Gerbstoffe Glycoside aromatischer Säuren. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien, wie auch durch Einwirkung von Fermenten, werden alle Glycoside in ihre Componenten gespalten.

Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure werden wie es scheint alle Kohlenhydrate, besonders leicht die Lävulose, in Lävulinsäure (β-Acetylpropionsäure, S. 280) umgewandelt. Durch Einwirkung von Chlorwasser und Silberoxyd entsteht aus Dextrose, Rohrzucker, Dextrin, Stärke und Maltose Gluconsäure $C_6H_{12}O_7$ (S. 484), mit Silberoxyd allein Glycolsäure; während aus Milchzucker und Lactose Lactonsäure $C_6H_{10}O_6$ gebildet wird. Beim Kochen von Dextrose und Lävulose mit Kalk entsteht Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ (S. 480). Durch alkalische Kupferlösung wird Dextrose hauptsächlich zu Tartronsäure $CH(OH)(CO_2H)_2$ oxydirt. Durch conc. Salpetersäure werden fast alle Kohlenhydrate entweder zu Zuckersäure oder zu Schleimsäure oxydirt; nur aus Milchzucker entstehen beide Säuren zugleich.

Mit Phenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH_2$ gehen alle Glycosen (gleich den Aldehyden und Ketonen) feste krystallinische Verbindungen ein (Ber. **17**, 579).

---

1. Glycosen $C_6H_{12}O_6$.

Traubenzucker, Dextrose $C_6H_{12}O_6 = C_6H_7O(OH)_5$, (s. S. 487) findet sich (stets neben Lävulose) in sehr vielen süssen Früchten und im Honig, und ist auch in thierischen Organismen enthalten — in besonders reichlicher Menge im Harn bei der zuckrigen Harnruhr (*Diabetes mellitus)*. Er entsteht bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker, Stärke, Cellulose und viele Glycoside (v. S. 488). Man gewinnt ihn am besten (fabrikmässig) aus Stärke, welche nur Dextrose bildet.

Stärke (50 Th.) wird in kochende verdünnte Schwefelsäure (100 Th. Wasser und 5 Th. SO_4H_2) eingetragen, wobei sie sich zu Dextrin löst, welches durch mehrstündiges Kochen unter Druck in Dextrose umgewandelt wird (v. Ber. **13**, 1761). Hierauf sättigt man die Schwefelsäure mit Calciumcarbonat, filtrirt den Gyps ab, entfärbt die Lösung mittelst Thierkohle und dampft ein. Der so gewonnene Traubenzucker des Handels bildet eine amorphe compacte Masse und enthält meist nur 60 % Dextrose, neben einer Dextrin-artigen Substanz (Gallesin $C_{12}H_{24}O_{10}$), welche nicht vergährbar ist (Ber. **17**, 1000), und Wasser. Durch Krystallisation

aus Weingeist kann aus ihm reine Dextrose mit 1 Mol. Wasser abgeschieden werden. Der sog. hart krystallisirte Traubenzucker (von Anthon), von unbekannter Darstellung, scheint ein Gemenge des Hydrates mit dem Anhydride zu sein.

Aus dem Honig, einem Gemenge von Dextrose und Lävulose, kann man die Dextrose abscheiden, indem man denselben auf porösen Thonplatten ausbreitet; die gelöste Lävulose wird aufgesogen und es hinterbleibt Dextrose als körnig krystallinische Masse. Durch Waschen mit Alkohol entzieht man derselben die leichter lösliche Lävulose.

Am leichtesten gewinnt man reinen krystallisirten Traubenzucker, indem man in 80 % Alkohol, der mit $^1/_{15}$ Vol. rauchender Salzsäure versetzt ist, feingepulverten Rohrzucker einträgt, so lange derselbe beim Schütteln sich noch löst. Aus der abgegossenen Lösung krystallisirt Traubenzucker aus (Zeitschr. analyt Chem. **15**, 192 u. Jour. pract. Chem. **21**, **244**).

Der Traubenzucker krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Wasser in Warzen, die aus mikroscopischen rhombischen Tafeln bestehen; er erweicht bei 60°, schmilzt bei 86°, und verliert bei 110° das Krystallwasser. Aus heissem absolutem Alkohol, leichter aus Methylalkohol, krystallisirt der Traubenzucker ohne Wasser in feinen Prismen, die meist warzenförmig gruppirt sind und bei 146° schmelzen. 100 Th. Wasser von 15° lösen 81,6 Th. $C_6H_{12}O_6$ und 87,8 Th. $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Auch aus wässeriger Lösung (mit 12—15 % Wasser) krystallisirt Traubenzucker bei 30—35° wasserfrei aus (Ber. 15, 1105).

Die wässerige Lösung von Traubenzucker zeigt *Birotation*, d. h. eine frisch bereitete Lösung lenkt nahezu doppelt so stark die Polarisationsebene ab, als nach dem Stehen; die Ablenkung wird bei gew. Temperatur erst nach 24 Stunden constant, während beim Kochen die Constanz schon in einigen Minuten eintritt. Ferner nimmt die specif. Drehung der Dextrose mit der Concentration beträchtlich zu. Das wahre Drehungsvermögen der Dextrose $C_6H_{12}O_6$, in wasserfreier Lösung gedacht (v. S. 46) bei $+20^0$ ist: $A^D = +58{,}7$ (Tollens).

Der Traubenzucker besitzt einen weniger süssen Geschmack als der Rohrzucker und dient zum Gallisiren und Petiotisiren des Weines. Er löst sich in Schwefelsäure ohne Schwärzung auf; durch Alkalien wird er bald gebräunt. Er reducirt die Edelmetalle aus ihren Salzen (ammoniak. Silberlösung unter Spiegelbildung), fällt Quecksilber aus alkalischer Quecksilber-

cyanidlösung, und (beim Erwärmen) Kupferoxydul aus alkalischen Kupferoxydlösungen (S. 490). Essigsaures Kupferoxyd wird beim Erwärmen zu Cu_2O reducirt (Unterschied von Dextrin). Eisenoxydsalze, auch Ferridcyankalium, werden zu Oxydulsalzen reducirt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird Traubenzucker in Mannit verwandelt; zugleich entstehen Aethyl-, Isopropyl- und β-Hexylalkohol.

Mit Baryt und Kalk bildet der Traubenzucker Saccharate, welche durch Alkohol gefällt werden, wie $C_6H_{12}O_6.CaO$ und $C_6H_{12}O_6.BaO$. Mit Chlornatrium entstehen verschiedene Verbindungen, von denen $2C_6H_{12}O_6.NaCl + H_2O$ sich zuweilen beim Verdunsten von diabetischem Harn ausscheidet.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Diacetyl- und die Triacetyl-verbindung $C_6H_7O\begin{cases}(OH)_2\\(O.C_2H_3O)_3\end{cases}$; letztere ist in Wasser schwer löslich. Beim weiteren Erhitzen mit Anhydrid und Natriumacetat entsteht Octoacetyldiglycose $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, bei 134° schmelzend.

Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht die sog. Acetochlorhydrose $C_6H_7O\begin{cases}Cl\\(O.C_2H_3O)_4\end{cases}$, eine krystallinische Masse, welche durch Salpetersäure in die Verbindung $C_6H_7O\begin{cases}O.NO_2\\(O.C_2H_3O)_4\end{cases}$ übergeht.

Fruchtzucker, Lävulose $C_6H_{12}O_6$ findet sich in den meisten süssen Früchten, zugleich mit einer gleichen Menge Dextrose; es scheint, dass in den Pflanzen zuerst Rohrzucker entsteht, der durch ein Ferment sogleich in Dextrose und Lävulose gespalten wird. Er findet sich ferner im Honig (neben Dextrose). Der durch Kochen von Rohrzucker mit Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten entstehende Invertzucker besteht aus einem Gemenge gleicher Theile Lävulose und Dextrose; letztere krystallisirt namentlich im Sonnenlicht aus. Künstlich ist die Lävulose durch gemässigte Oxydation von Mannit mittelst MnO_4K oder Salpetersäure erhalten worden (Ber. 17, 227).

Zur Darstellung von Lävulose mengt man 10 Th. Invertzucker mit 6 Th. Calciumhydrat und 40 Th. Wasser. Aus der erhaltenen Masse wird die flüssig gebliebene Kalkverbindung der Dextrose abgepresst und es hinterbleibt die feste Kalkverbindung der Lävulose. Man zersetzt dieselbe mittelst Oxalsäure, filtrirt den oxalsauren Kalk ab und verdampft die Lösung.

Am leichtesten erhält man die Lävulose aus Inulin durch Erhitzen mit Wasser, wobei letzteres vollständig in Lävulose umgewandelt wird.

Die Lävulose bildet einen dicken Syrup, der bei 100° zu einer gummiartigen, zerfliesslichen Masse eintrocknet. Zieht man den Syrup wiederholt mit kaltem absolutem Alkohol aus, so krystallisirt die Lävulose allmählig in feinen seideglänzenden Nadeln, von der Formel $C_6H_{12}O_6$, die bei 95° schmelzen und bei 100° Wasser verlieren. Sie löst sich in Wasser und Alkohol leichter als Dextrose, und lenkt die Polarisationsebene nach links ab — und zwar stärker als Dextrose. Das specifische Drehungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur stark ab; der Einfluss der Concentration ist noch nicht untersucht. Bei 14° beträgt $[\alpha]_j$ gegen —140°. In Folge dessen ist der Invertzucker (Dextrose + Lävulose) links drehend. Die Lävulose gährt durch Hefe langsamer als Dextrose; bei der Gährung von Invertzucker enthält daher die Lösung zuletzt nur Lävulose. Durch Einwirkung von Chlor und Silberoxyd auf die wässerige Lösung entsteht Glycolsäure (nicht Gluconsäure, wie aus der Dextrose, S. 484).

Allen übrigen Reactionen nach verhält sich die Lävulose der Dextrose ganz ähnlich und reducirt alkalische Kupferlösung in demselben Verhältniss wie Dextrose. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure giebt sie, gleich letzterer, Zuckersäure, inact. Weinsäure und Oxalsäure; durch Natriumamalgam wird sie leicht in Mannit verwandelt (s. Ber. 17, 227).

Galactose $C_6H_{12}O_6$, **Lactose**, entsteht neben Dextrose aus Milchzucker beim Kochen mit verdünnten Säuren; ferner aus solchen Gummiarten, welche mit Salpetersäure oxydirt viel Schleimsäure bilden. Sie krystallisirt in zu Warzen gruppirten feinen Nadeln oder Blättchen, die bei 166° schmelzen, und ist in Wasser viel schwerer löslich als Dextrose; in Alkohol ist sie fast unlöslich. Die Lösung lenkt nach rechts ab und zeigt ähnlich dem Traubenzucker Birotation. Sie reducirt leicht alkalische Kupferlösung, gährt aber nicht mit Hefe (Ber. 13, 2305) und bildet mit NaCl keine Verbindung. Durch Salpetersäure wird sie zu Schleimsäure oxydirt; mit Natriumamalgam bildet sie Dulcit.

Arabinose $C_6H_{12}O_6$ entsteht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure von solchen Gummiarten, welche mit Salpetersäure oxydirt wenig oder gar keine Schleimsäure bilden (Ber. 14, 1271). Kry-

stallisirt aus Alkohol in kleinen Krystalldrusen, ist rechtsdrehend, reducirt alkalische Kupferlösung, gährt aber nicht mit Hefe. Mit Salpetersäure bildet sie keine Schleimsäure.

Zu den Glycosen gehören wahrscheinlich noch Sorbin, Inosit, Eukalyn und Dambose.

Sorbin $C_6H_{12}O_6$ findet sich in den Vogelbeeren und bildet grosse Krystalle, die sehr süss schmecken. Reducirt alkalische Kupferlösung, ist aber mit Hefe nicht gährungsfähig. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es nicht verändert. Bei Gegenwart von Kreide und faulem Käse erleidet es die Milchsäuregährung. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure entstehen Weinsäure, Traubensäure und Aposorbinsäure (S. 481); mit Chlor und Silberoxyd entsteht Glycolsäure.

Inosit $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, Phaseomannit, findet sich in vielen thierischen Organen, namentlich in den Herzmuskeln und im Lungengewebe; ferner auch in verschiedenen Pflanzen, besonders in unreifen Bohnen (von *Phaseolus vulgaris*), aus welchen er durch Ausziehen mit Wasser und Fällen mit Alkohol erhalten wird.

Er krystallisirt mit $2H_2O$ in grossen rhombischen Tafeln oder Prismen, die an der Luft verwittern und schmilzt bei 210°. Löst sich in 16 Th. Wasser von 10° und schmeckt süss. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird er nicht verändert. Er ist inactiv, reducirt nicht die Kupferlösung und gährt nicht mit Hefe, erleidet aber die Milchsäuregährung. Besonders charakteristisch ist folgende Reaction. Verdampft man Inosit mit etwas Salpetersäure bis fast zur Trockne, fügt ammoniakalische Chlorcalciumlösung hinzu und verdampft wieder vorsichtig, so färbt sich die Lösung schön rosenroth.

Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht der Hexasalpetersäureester $C_6H_6(O.NO_2)_6$ (Nitroinosit) — ein gelbes, krystallinisch erstarrendes Oel, das bei raschem Erhitzen und durch Stoss stark explodirt.

Eucalyn $C_6H_{12}O_6$ wird durch Spaltung von Melitose erhalten und bildet einen dicken Syrup. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts; reducirt nicht die Kupferlösung und ist nicht gährungsfähig.

Dambose $C_6H_{12}O_6$, durch Erhitzen aus dem Dambonit mit HJ-Säure erhalten, krystallisirt in 6-seitigen dicken Prismen und schmilzt bei 212°. Sein Dimethylaether $C_6H_{10}(CH_3)_2O_6$, Dambonit genannt, findet sich im afrikanischen Kautschuk, aus welchem er durch Alkohol ausgezogen werden kann; er ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich; schmilzt bei 190° und sublimirt gegen 200°. Der Monomethylaether $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, Bornesit, aus dem Borneokautschuk, schmilzt bei 175° und sublimirt gegen 205°.

2. Disaccharate $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11} = \begin{matrix} C_6H_7O \\ C_6H_7O \end{matrix}\left\{\begin{matrix}(OH)_4 \\ O \\ (OH)_4\end{matrix}\right.$, Saccharose, (v. S. 487) findet sich im Safte vieler Pflanzen, namentlich im Zuckerrohr, in einigen Ahornarten und in den Runkelrüben (10—15 %), aus denen er fabrikmässig dargestellt wird. Während die Glycosen hauptsächlich in den Früchten vorkommen, ist der Rohrzucker meist im Stamme der Pflanzen enthalten.

Die technische Gewinnung des Rohr- oder Rübenzuckers ist in chemischer Beziehung sehr einfach. Der ausgepresste oder durch Diffusion gewonnene Saft wird mit etwas Kalkmilch aufgekocht (geschieden), um die Säuren zu sättigen und die Eiweissstoffe zu fällen. Der dann mit CO_2 saturirte und durch Thierkohle filtrirte Dünnsaft wird im Zweikörperapparat (von Robert) concentrirt und der Dicksaft weiter in Vacuumapparaten zu einem Syrup eingedampft, aus welchem sich beim Erkalten der feste Rohrzucker abscheidet. Der so gewonnene Rohzucker wird weiter durch Abschleudern in Centrifugen und Decken mit reiner Zuckerlösung gereinigt — raffinirter Zucker.

Die vom krystallinischen Zucker abgeschiedene syrupförmige Mutterlauge, Melasse genannt, enthält gegen 50 % Rohrzucker, dessen Krystallisation durch die Anwesenheit von Salzen und anderen Substanzen verhindert wird. Dieselbe wird entweder durch Gähren auf Spiritus und Schlempekohle verarbeitet, oder man scheidet aus ihr vortheilafter nach dem Osmose- und Elutionsverfahren den Rohrzucker ab. Nach dem letztern Verfahren werden aus der Melasse mittelst Kalk oder Strontian zunächst schwer lösliche Saccharate dargestellt (S. 498), welche man durch Waschen mit Wasser oder verdünntem Alkohol (Elution) von den Beimengungen befreit. Die gereinigten Saccharate werden dann durch Kohlensäure zerlegt (saturirt) und der gewonnene Dünnsaft, wie oben ausgeführt, weiter verarbeitet.

Der Rohrzucker krystallisirt bei langsamem Verdunsten der Lösungen in grossen monoklinen Prismen und löst sich in $^1/_3$ Th. Wasser von mittlerer Temperatur; in Alkohol ist er schwierig löslich. Sein sp. Gew. beträgt 1,606. Die wässerige Lösung lenkt nach rechts ab, der Einfluss der Concentration auf die specif. Drehung ist gering; letztere nimmt aber (umgekehrt wie bei Traubenzucker) mit der Concentration ab. Das wahre Drehungsvermögen A_D beträgt bei 20° 64,1° (s. S. 46). Der Rohrzucker schmilzt bei 160°

und erstarrt beim Abkühlen zu einer amorphen glasigen Masse (Gerstenzucker), welche nach längerer Zeit wieder krystallinisch und undurchsichtig wird. Auf 190—200° erhitzt, verwandelt er sich in eine braune, nicht mehr krystallisationsfähige Masse — Caramel genannt, welche zum Färben von Liqueuren dient.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt der Rohrzucker in Dextrose und Lävulose (Invertzucker). Mit conc. Schwefelsäure gemischt, verwandelt er sich in schwarze, humusartige Körper. Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Zuckersäure, inact. Weinsäure und Oxalsäure.

Mit Basen bildet der Rohrzucker Saccharate (S. 491). Wässerige Zuckerlösung löst Kalk leicht auf. Löst man in verdünnter Zuckerlösung (mit 6—12%) staubfeinen gebrannten Kalk (CaO) (1 Mol. auf 1 Mol. Zucker) auf, so wird durch Alkohol das einbasische Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + 2H_2O$ gefällt, das bei 100° entwässert eine in kaltem Wasser leicht lösliche, weisse amorphe Masse darstellt. Bei 2 Mol. CaO entsteht das zweibasische Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$, das in der Kälte sich in schönen Krystallen ausscheidet. Fügt man zu der Lösung des zweibasischen Saccharates bei Temperaturen unter 35° noch CaO hinzu, so scheidet sich aller Zucker als dreibasisches Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$, das in Wasser sehr schwer löslich ist, aus. Es beruht hierauf das Substitutions- oder Ausscheidungsverfahren von C. Steffen zur Gewinnung des Zuckers aus der Melasse (Ber. **16**, 2764). Ganz ähnliche Saccharate entstehen auch mit Strontian und Baryt (Ber. **16**, 984). Beim Kochen von Zuckerlösung mit Bleioxyd entsteht $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$.

Erhitzt man Rohrzucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 160°, so entsteht der Octacetylester $C_{12}H_{14}O_3(O.C_2H_3O)_8$ — eine weisse, in Wasser und Essigsäure unlösliche Masse. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht das Tetranitrat $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$ (Nitrosaccharose), eine weisse Masse, die heftig explodirt.

Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, **Lactose**, ist bis jetzt nur im Thierreich aufgefunden worden und findet sich in der Milch der Säugethiere, in der Amniosflüssigkeit der Kühe und in einigen pathologischen Secreten.

Man gewinnt den Milchzucker aus den Molken, der Flüssigkeit, welche bei der Käsebereitung nach Ausscheidung des Caseïns hinterbleibt. Dieselben werden zur Krystallisation eingedampft, und der ausgeschiedene Milchzucker durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Der Milchzucker krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weissen, harten rhombischen Prismen. Löst sich in 6 Th. kalten oder $2^1/_2$ Th. heissen Wassers und schmeckt schwach süss; in Alkohol ist er unlöslich. Die wässerige Lösung dreht nach rechts und zeigt Birotation (S. 493). Nach Eintritt der constanten Drehung durch Erhitzen variirt das sp. Drehungsvermögen beträchtlich mit der Concentration. Bei 140° verliert der Milchzucker das Krystallwasser, bräunt sich, schmilzt bei 205° und erleidet weiter Zersetzung. Aehnlich den Glycosen reducirt er ammoniak. Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung aber erst beim Kochen. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Galactose und Dextrose; gährt mit Hefe nur schwierig, erleidet aber leicht die Milchsäuregährung. Mit Salpetersäure oxydirt, giebt er Zuckersäure, Schleimsäure und die weitern Oxydationsproducte. Bei der Einwirkung von Bromwasser und Silberoxyd entsteht Lactonsäure $C_6H_{10}O_6$ (S. 484).

Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid entsteht ein Octoacetylester. Eine sog. Nitrolactose $C_{12}H_{17}(NO_2)_5O_{11}$ krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 139° und explodirt bei 155°.

Melitose $C_{12}H_{22}O_{11}$ findet sich in der australischen Manna (von *Eucalyptus*-arten) und in Baumwollsamen, krystallisirt mit $3H_2O$ in feinen Nadeln und schmeckt nur wenig süss. Bei 100° entweichen $2H_2O$, bei 130° auch das dritte Molecül Wasser. Die wässerige Lösung lenkt nach rechts ab. Reducirt nicht die Kupferlösung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und durch Hefe zerfällt sie in Dextrose und Eucalyn (S. 496).

Melicitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, findet sich im Saft von *Pinus Larix* und ist dem Rohrzucker sehr ähnlich, von dem sie sich durch ihr stärkeres Drehungsvermögen und einen weniger süssen Geschmack unterscheidet.

Mycose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, Trehalose, findet sich in einigen Pilzen, im Mutterkorn und in der orientalischen *Trehala*. Unterscheidet sich vom Rohrzucker durch die Leichtlöslichkeit in Alkohol, grössere Beständigkeit und stärkeres Rotationsvermögen.

Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ist die bei der Einwirkung von Malzdiastase (S. 489) auf Stärke (beim Branntwein- und Biermaischen) neben Dextrin entstehende, direct gährungsfähige Zuckerart (früher für Dextrose gehalten). Ferner entsteht sie als Zwischenproduct bei der Einwirkung von verdünnter

Schwefelsäure auf Stärke und von Fermenten (Diastase, Speichel, Pankreas) auf Glycogen (S. 502).

Bei der normalen Verzuckerung von verkleisterter Stärke durch Diastase bei einer Temperatur von 50—63° werden sehr nahe $^2/_3$ Maltose und $^1/_3$ Dextrin gebildet, nach der Gleichung

$$\underset{\text{Stärke}}{3C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C_6H_{10}O_5}$$

Die bei höheren Temperaturen (über 63°) entstehende Maltosemenge nimmt beständig ab, bis 75°, wo die Wirkung der Diastase aufgehoben wird (Ber. **12**, 949). Diese Verhältnisse sind für die Branntwein- und Bierfabrikation von Bedeutung. Bei der ersteren wird die durch Verzuckerung bei 60° gewonnene Maische abgekühlt und mit Hefe versetzt, wobei die Maltose direct vergährt und das Dextrin durch die Nachwirkung der Diastase zunächst in Traubenzucker verwandelt und dann vergohren wird; die Vergährung der Stärke ist daher eine nahezu vollständige. Bei der Bierbrauerei wird dagegen die verzuckerte Maische aufgekocht zur Zerstörung der Diastase, so dass bei der Einwirkung von Hefe fast nur die Maltose vergährt, das Dextrin aber zurückbleibt.

Zur Darstellung von Maltose wird durch Kochen mit Wasser verkleisterte Stärke bei 60° mit Diastase (Malz) verzuckert, die Lösung aufgekocht, das Filtrat zum Syrup eingedampft und durch starken Alkohol die Maltose entzogen (Ann. **220**, 209).

Die Maltose wird meist als harte weisse, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse erhalten und ist dem Traubenzucker ihren Eigenschaften nach sehr ähnlich. Sie vergährt direct mit Hefe und reducirt alkalische Kupferlösung, aber nur gegen $^2/_3$ so viel als Traubenzucker; 100 Th. Maltose entsprechen ihrem Reductionsvermögen nach 61 Theilen, bei vierfach verdünnter Fehling'scher Lösung aber 66,8 Th. Traubenzucker (Ann. **220**, 220). Auf das Barfoed'sche Reagens (S. 491) wirkt sie erst beim Erwärmen ein. Ihr Drehungsvermögen ist durch die Temperatur und Concentration der Lösung nur wenig beeinflusst, $[\alpha]_D = +140,6°$ (Ann. **220**, 200).

Durch Diastase wird die Maltose nicht weiter verändert; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie völlig in Traubenzucker verwandelt. Durch Salpetersäure wird sie gleich letzterem zu Zuckersäure, durch Chlor- und Silberoxyd zu Gluconsäure (S. 484) oxydirt. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht Octoacetylmaltose $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, welche bei 150—155° schmilzt.

Kohlenhydrate $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Stärke, Amylum $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (s. S. 488) findet sich in vielen Pflanzenzellen in Gestalt mikroscopischer runder oder länglicher Körner abgelagert, die eine organisirte Structur besitzen. Die Grösse der Körner wechselt bei verschiedenen Pflanzen von 0,002—0,185 Mm. Lufttrockene Stärke enthält 10—20 % Wasser; über Schwefelsäure getrocknet hält sie noch Wasser zurück, das erst bei 100° entweicht. Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser quellen sie bei 50° auf, platzen, lösen sich theilweise und bilden eine schleimige filtrirbare Lösung — den Stärkekleister, welcher die Polarisationsebene nach rechts lenkt. Der lösliche Theil wird Granulose genannt, der unlösliche Stärkecellulose. Alkohol fällt aus der Lösung ein weisses, in Wasser lösliches Pulver — lösliche Stärke. Besonders charakteristisch für Stärke, sowohl die gelöste als die in Körnern, ist ihre Blaufärbung durch Jod; die Färbung verschwindet beim Erhitzen und erscheint wieder nach dem Abkühlen.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Stärke in Dextrin und Dextrose übergeführt. Beim Erhitzen auf 160—200° verwandelt sie sich in Dextrin. Durch Einwirkung von Malzdiastase bildet sie Dextrin und Maltose.

Concentrirte Schwefelsäure löst Stärke zu einer Schwefelsäure-Verbindung, welche mit Basen Salze bildet. Beim Erhitzen mit Essigsäure entsteht die Triacetylverbindung $C_6H_7O_2(O.C_2H_3O)_3$, eine amorphe Masse, welche mit Alkalien wieder Stärke regenerirt. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure entstehen Nitrate.

Andere Stärke-ähnliche Substanzen sind:

Paramylon $C_6H_{10}O_5$ findet sich in Gestalt weisser Körner in der Infusorienart *Euglena viridis*. Es gleicht der gewöhnlichen Stärke, wird aber durch Jod nicht gefärbt und löst sich in Kalilauge.

Lichenin $C_6H_{10}O_5$, Moosstärke, findet sich in vielen Flechten, so im isländischen Moos (*Cetraria islandica*), welchen es durch Kochen mit Wasser entzogen wird. Die Lösung gesteht zu einer Gallerte, die zu einer harten Masse eintrocknet und mit kochen-

dem Wasser wieder eine Gallerte bildet. Durch Jod wird es schmutzig blau gefärbt.

Inulin findet sich in den Wurzeln der Georginen, der Cichorie und vieler Compositae (wie *Inula Helenium*) und bildet ein weisses Pulver, das sich in kochendem Wasser klar auflöst. Durch Jod wird es gelb gefärbt. Beim Kochen mit Wasser wird es vollständig in Lävulose verwandelt.

Glycogen $C_6H_{10}O_5$, Leberstärke, findet sich in der Leber der Säugethiere, und stellt, durch Alkohol aus der Lösung gefällt, ein mehlartiges Pulver dar, das mit kaltem Wasser einen Kleister bildet und beim Erwärmen sich auflöst. Durch Jod wird es rothbraun gefärbt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Dextrose, durch Fermente in Maltose umgewandelt.

Gummiarten $C_6H_{10}O_5$. Man versteht unter Gummi in den Pflanzen sehr verbreitete, amorphe durchsichtige Substanzen, die mit Wasser schon in der Kälte klebende Flüssigkeiten bilden und durch Alkohol gefällt werden. Sie sind geruch- und geschmacklos. Einige von ihnen lösen sich ganz klar in Wasser auf, während andere nur aufquellen und sich durch Papier nicht filtriren lassen; erstere bezeichnet man als eigentliche Gummiarten, letztere als Pflanzenschleime. Durch verdünnte Säuren werden sie in Lactose und Arabinose übergeführt (s. S. 495).

Dextrin (Stärkegummi, Leiocom). Man versteht unter diesem Namen in Wasser leicht lösliche, durch Alkohol fällbare Substanzen, die als Zwischenproducte bei der Umwandlung von Stärke in Dextrin entstehen, — so beim Erhitzen von Stärke für sich auf 170—200°, beim Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Es entstehen hierbei verschiedene Modificationen: Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin, die noch nicht genügend untersucht sind. Sie bilden gummiartige amorphe Massen, deren wässerige Lösungen rechtsdrehend sind — daher der Name Dextrin. Sie reduciren die Fehling'sche Lösung selbst nicht beim Kochen und sind nicht direct gährungsfähig; bei Gegenwart von Diastase werden sie aber durch Hefe vergährt (in der Branntweinmaische, s. S. 500).

Im Grossen bereitet man das Dextrin, welches als Ersatz von Gummi dient, indem man Stärke mit 2%-iger Salpetersäure befeuchtet, an der Luft austrocknen lässt und auf 110° erhitzt.

Arabin, Gummi, fliesst aus vielen Pflanzen flüssig aus und erstarrt zu einer durchsichtigen, glasähnlichen, amorphen Masse, die sich in Wasser leicht klar auflöst. Das arabische oder Senegalgummi besteht aus dem Kalium- und Calciumsalz der Arabinsäure oder Gummisäure, welche man rein erhält, wenn man die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und Alkohol hinzufügt. Sie fällt dann als weisse, amorphe Masse aus, welche bei 100° getrocknet glasartig wird und die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$ zeigt. Sie bildet mit den meisten Basen in Wasser leicht lösliche Verbindungen.

Durch basisches Bleiacetat wird das Gummi aus seinen Lösungen gefällt. Die wässerige Lösung lenkt nach links ab. Durch Salpetersäure wird es zu Schleimsäure, Weinsäure und Oxalsäure oxydirt.

Bassorin, Pflanzenschleim, bildet den Hauptbestandtheil des Traganthgummis (aus Astragalusarten), des Bassoragummis und des Kirsch- und Pflaumengummis (welche letztere auch Arabin enthalten). Es quillt mit Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, die sich nicht filtriren lässt; in Alkalien löst es sich leicht auf.

Cellulose $C_{12}H_{20}O_{10}$, Holzfaserstoff, Lignose, bildet den Hauptbestandtheil der Zellenwände aller Pflanzen und zeigt eine organisirte Structur. Zur Gewinnung von reiner Cellulose digerirt man Pflanzenfasern, am besten Watte, successive mit verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether, wobei alle Beimengungen (die incrustirenden Substanzen) entzogen werden und die Cellulose als weisse, amorphe Masse hinterbleibt. Feines, sog. schwedisches Filtrirpapier besteht aus fast ganz reiner Cellulose.

Die Cellulose ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in der ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd unverändert auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren, verschiedene Alkalisalze und durch Zuckerlösung als Gallerte gefällt, welche nach dem Waschen mit Alkohol ein weisses amorphes Pulver bildet. In concentrirter Schwefelsäure quillt die Cellulose auf und löst sich zu einem Kleister, aus welchem Wasser einen stärkeähnlichen Körper (Amyloid) fällt, der durch Jod blau gefärbt wird. Nach längerer Einwirkung von Schwefelsäure löst sich

die Cellulose zu Dextrin, das beim Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung in Traubenzucker übergeht.

Taucht man ungeleimtes Filtrirpapier kurze Zeit in Schwefelsäure, die mit $^1/_2$ Volum Wasser verdünnt ist, und wäscht dann mit Wasser aus, so entsteht das sog. Pergamentpapier (vegetabilisches Pergament), das dem gewöhnlichen Pergament sehr ähnlich ist und vielfache Anwendung findet.

Erhitzt man Cellulose (Baumwolle) mit Essigsäure-anhydrid auf 180°, so entsteht die Hexaacetyl-verbindung $C_{12}H_{14}O_4(O.C_2H_3O)_6$, eine amorphe Masse, die sich in conc. Essigsäure löst.

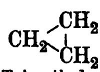
Bei der Einwirkung kalter conc. Salpetersäure, oder besser eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose oder Baumwolle entstehen Salpetersäureester, sog. Nitrocellulosen. Dass diese Körper nicht Nitroverbindungen, sondern wahre Ester der Salpetersäure sind, ergiebt sich daraus, dass sie bei der Einwirkung von Alkalien in Cellulose und Salpetersäure gespalten werden (vgl. S. 450). Auch durch Schwefelalkalien und Ferrochlorid wird Cellulose regenerirt, indem der Stickstoff als Ammoniak oder Stickstoffoxyd entweicht. Durch Eisensulfat in conc. salzsaurer Lösung wird nur Stickoxyd entwickelt (Ber. 13, 172).

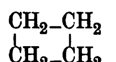
Je nach der Einwirkungsart zeigen die entstehenden Produkte verschiedene Eigenschaften. Taucht man reine Baumwolle während etwa 3—10 Minuten in ein kaltes Gemenge von 1 Th. Salpetersäure (NO_3H) mit 2—3 Th. Schwefelsäure und wäscht dann sorgfältig mit Wasser aus, so erhält man Schiessbaumwolle (Pyroxylin). Dieselbe ist in Alkohol und Aether, wie auch in dem Gemenge beider unlöslich und explodirt sehr heftig, wenn sie in geschlossenem Raum durch Schlag oder Percussion entzündet wird. An der Luft angezündet verbrennt sie heftig, aber ohne zu explodiren. Taucht man Baumwolle längere Zeit in ein warmes Gemenge von 20 Th. gepulvertem Salpeter mit 30 Th. conc. Schwefelsäure, so erhält man lösliches Pyroxylin, das sich in einem Gemenge von Aether mit wenig Alkohol auflöst. Die Lösung, Collodium genannt, hinterlässt beim Verdunsten das Pyroxylin in Gestalt eines dünnen, durchsichtigen, in Wasser unlöslichen Häutchens und dient zum Verkleben von Wunden und in der Photographie.

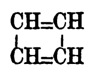
Ihrer Zusammensetzung nach stellt die explosive unlösliche Schiessbaumwolle Cellulose-hexanitrat $C_{12}H_{14}(O.NO_2)_6O_4$ dar, während das in Aether-Alkohol lösliche Pyroxylin wesentlich

aus dem Tetranitrat $C_{12}H_{16}(O.NO_2)_4O_6$ und dem Pentanitrat $C_{12}H_{15}(O.NO_2)_5O_5$ besteht (Ber. **13**, 186).

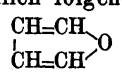
Die im Vorhergehenden abgehandelten sog. Fettverbindungen enthalten alle offene, nicht geschlossene Kohlenstoffketten, in welchen man endständige und mittelständige Kohlenstoffatome unterscheiden kann (s. S. 24). Dagegen enthalten die zahlreichen Körper der Benzolklasse eine in allen Gliedern gleichartige, daher als geschlossen anzunehmende Kohlenstoffkette von 6 C-Atomen (s. S. 519). Als Vorstufen zu dem sehr beständigen Benzolkerne erscheinen die erst in neuester Zeit entdeckten geschlossenen Ketten des **Trimethylens** C_3H_6 und **Tetramethylens** C_4H_8, während das dem Benzol analoge **Tetrol** C_4H_4 noch nicht erhalten worden ist:

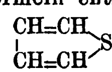

Trimethylen

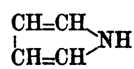

Tetramethylen


Tetrol.

In naher Beziehung zum Tetrol stehen **Furfuran** C_4H_4O, **Thiophen** C_4H_4S und **Pyrrol** C_4H_5N, deren Constitution wahrscheinlich folgenden Formeln entspricht:


Furfuran


Thiophen


Pyrrol.

Nach der in diesen Formeln zum Ausdruck kommenden Vorstellung ist in ihnen, ähnlich wie in den Lactonen (S. 347) und in den Indolkörpern, eine Kette von 4 C-Atomen durch Sauerstoff, resp. Schwefel oder Stickstoff geschlossen. Von jeder dieser Stammsubstanzen leitet sich durch Ersetzung der H-Atome eine Reihe von Derivaten ab. In ihrem allgemeinen chemischen Verhalten zeigen Furfuran, Thiophen Pyrrol eine grosse Aehnlichkeit mit dem Benzolkern (v. S. 512).

Trimethylengruppe.

Das **Trimethylen** C_3H_6 (s. oben) entsteht aus Trimethylenbromid (S. 88) durch Erhitzen mit metallischem Natrium (Freund, 1882):

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2Br\\ \diagdown CH_2Br\end{matrix} + 2Na = CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\\ \diagdown CH_2\end{matrix} + 2NaBr.$$

Gleich dem isomeren Propylen (S. 67) stellt es ein Gas dar, und unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es nur schwierig sich mit Brom und HJ verbindet — unter Bildung von Trimethylenbromid resp. Normalpropyljodid, wobei eine Sprengung des Trimethylenringes anzunehmen ist. Derivate des Trimethylens werden aus Malonsäureester, Acetessigester und analogen Verbindungen durch Einwirkung von Alkylenbromiden und Natriumalkoholat (2 Mol.) gebildet (v. S. 272 u. 399) (**Perkin**, Ber. 17, 54 u. 323):

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}\diagup CO_2R\\ \diagdown CO_2R\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\diagdown\\ |\\ CH_2\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CO_2R\\ \diagdown CO_2R\end{matrix} + 2HBr.$$

Malonsäureester *α*-Trimethylendicarbonsäureester.

Trimethylencarbonsäure $C_3H_5.CO_2H$ entsteht aus der *α*-Dicarbonsäure durch Abspaltung von CO_2 beim Erhitzen über 160°. Sie bildet ein schwach riechendes Oel, das gegen 190° siedet. Im Unterschiede zu den isomeren Crotonsäuren (S. 238) verbindet es sich nicht mit Brom; letzteres wirkt erst beim Erhitzen substituirend ein.

α-Trimethylen-dicarbonsäure $C_3H_4(CO_2H)_2$. Ihr Diaethylester $C_3H_4(CO_2.C_2H_5)_2$ (s. oben) entsteht aus Aethylenbromid mit Malonsäureester, und bildet ein dem Malonsäureester ähnlich riechendes Oel, das bei 207° siedet. Die durch Verseifen aus dem Ester abgeschiedene freie *α*-Trimethylendicarbonsäure schmilzt bei 140—141° und zerfällt über 160° in CO_2 und Trimethylencarbonsäure. Im Unterschiede zu den isomeren ungesättigten Säuren $C_5H_6O_4$ (S. 428) verbindet sie sich nicht mit Brom oder Wasserstoff; mit HBr aber verbindet sie sich unter Sprengung des Trimethylenringes zu Bromaethylmalonsäure (S. 465).

β-Trimethylen-dicarbonsäure $CH_2\begin{matrix}\diagup CH.CO_2H\\ |\\ \diagdown CH.CO_2H\end{matrix}$ entsteht (neben ihrem Anhydrid) aus Trimethylen-tricarbonsäure durch Abspaltung von CO_2 beim Erhitzen auf 190°. Sie krystallisirt in glasglänzenden Prismen und schmilzt bei 137°. Ihr Anhydrid $C_3H_4(CO)_2O$ krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 57° und verbindet sich mit Wasser bei 140° wieder zu der Säure.

Trimethylen-tricarbonsäure $CH_2\begin{matrix}\diagup C(CO_2H)_2\\ |\\ \diagdown CH.CO_2H\end{matrix}$. Ihr Triaethylester entsteht, in analoger Weise wie der *α*-Dicarbonsäureester, aus Malonsäureester mit *αβ*-Dibrompropionsäureester $CH_2Br.CHBr.CO_2R$ und bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 276° siedet.

Die aus dem Ester abgeschiedene freie Tricarbonsäure krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt bei 184°, unter Zersetzung in CO_2 und β-Trimethylendicarbonsäure (Ber. 17, 1185).

Trimethylen-tetracarbonsäure $(CO_2H)_2C\begin{matrix}\diagup CH.CO_2H \\ | \\ \diagdown CH.CO_2H\end{matrix}$. Ihr Tetraaethylester entsteht aus Malonsäureester mit Dibrombernsteinsäureester und siedet bei 246°. Die freie Tetracarbonsäure schmilzt bei 95—100° unter Zersetzung in CO_2 und symm. **Trimethylentricarbonsäure**, welche gegen 147° schmilzt (Ber. 17, 1652).

α-Acetyl-trimethylencarbonsäure $CH_3.CO.C_3H_4.CO_2H$. Ihr Aethylester entsteht aus Acetessigester durch Einwirkung von Aethylenbromid und Natriumalkoholat:

$$\begin{matrix}CH_2Br \\ | \\ CH_2Br\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}\diagup CO.CH_3 \\ \diagdown CO_2R\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2 \\ | \\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}\diagup CO.CH_3 \\ \diagdown CO_2R\end{matrix} + 2HBr.$$

Er bildet eine schwach riechende Flüssigkeit, die gegen 195° siedet. Die aus dem Ester abgeschiedene freie Säure stellt ein dickes Oel dar, das bei 200° in CO_2 und **Acetyltrimethylen** $CH_3.CO.C_3H_5$ zerfällt, welches bei 113° siedet (Ber. 17, 1441).

α-Benzoyl-trimethylencarbonsäure $C_6H_5.CO.C_3H_4.CO_2H$, analog der Acetylverbindung aus Benzoylessigester entstehend, krystallisirt aus Aether in grossen Prismen. Sie schmilzt bei 149° und zersetzt sich in CO_2 und **Benzoyl-trimethylen** $C_6H_5.CO.C_3H_5$, ein bei 239° siedendes Oel.

Die Benzoyl- und Acetyl-trimethylencarbonsäure werden, ungleich der Allyl-acetessigsäure (S. 277) und Allyl-benzoylessigsäure, durch Kochen mit Alkalien nicht gespalten (v. S. 273).

Tetramethylenderivate.

Die Tetramethylenderivate (s. S. 505) entstehen analog den Trimethylenderivaten aus Malonsäureester, Acet- und Benzoylessigester bei der Einwirkung von Trimethylenbromid und Natriumalkoholat (2 Mol.) (Perkin):

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2Br \\ \diagdown CH_2Br\end{matrix} + CH_2(CO_2R)_2 = CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CO_2R)_2 + 2HBr.$$

Tetramethylencarbonsäure $C_4H_7.CO_2H$, isomer mit Allylessigsäure, entsteht aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von CO_2, und bildet ein bei 194° siedendes Oel, das fettsäureähnlich riecht.

Tetramethylen-dicarbonsäure $C_4H_6(CO_2H)_2$. Ihr Diaethylester (isomer mit Allylmalonsäureester, S. 430) entsteht aus Trimethylenbromid und Malonsäureester (s. oben), bildet ein campherartig riechendes Oel und siedet gegen 224° (Ber. 16, 1787). Die aus dem Ester abgeschiedene freie Säure ist in Aether und Benzol leicht löslich,

nicht in Chloroform und Benzin, krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt bei 155°, unter Zersetzung in CO_2 und die Monocarbonsäure.

Eine isomere **Tetramethylen-dicarbonsäure** $CO_2H.CH<^{CH_2}_{CH_2}>CH.CO_2H$ scheint aus α-Chlorpropionsäureester mittelst Natriumaethylat zu entstehen.

Acetyl-tetramethylencarbonsäure $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>C<^{CO.CH_3}_{CO_2H} = C_7H_{10}O_3$. Ihr Aethylester (isomer mit Allylacetessigester, S. 277) entsteht aus Trimethylenbromid mit Acetessigester und bildet eine gegen 224° siedende Flüssigkeit. Die aus dem Ester entstehende freie Säure ist krystallinisch und zersetzt sich über 130° in CO_2 und **Acetyltetramethylen** $C_4H_7.CO.CH_3$ — eine campferähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 110° siedet.

Benzoyl-tetramethylencarbonsäure $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>C<^{CO.C_6H_5}_{CO_2H}$. Ihr Aethylester (isomer mit Allylbenzoylessigester), aus Benzoylessigester entstehend, bildet aus Aether grosse Prismen, schmilzt bei 59° und destillirt unzersetzt. Die freie Säure bildet grosse Krystalle und schmilzt bei 143° unter Zersetzung in CO_2 und **Benzoyl-tetramethylen** $C_4H_7.CO.C_6H_5$ — ein bei 259° siedendes Oel.

Alle diese Tetramethylenderivate geben mit Brom keine Additionsproducte, sondern werden durch dasselbe beim Erwärmen substituirt.

Furfurangruppe.

Furfuran C_4H_4O (s. S. 505), früher Tetrolphenol genannt, entsteht aus der Brenzschleimsäure $C_4H_3O.CO_2H$ beim Destilliren ihres Baryumsalzes mit Natronkalk und scheint auch im Vorlauf des Fichtenholzöles enthalten zu sein. Es bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 32° siedet. Durch Salzsäure wird es in ein unlösliches Pulver verwandelt. Neben dem Furfurol findet sich im Fichtenholzöl ein bei 63° siedender Körper $C_5H_6O = C_4H_3O.CH_3$, Sylvan genannt, welcher wahrscheinlich ein Methylfurfuran darstellt (Ber. **13**, 881). Mit Isatin und Phenanthonchinon bildet das Furfuran, ähnlich dem Thiophen, Farbstoffe.

Furfuralkohol $C_5H_6O_2 = C_4H_3O.CH_2.OH$ (die einwerthige Gruppe C_4H_3O wird *Furfur* genannt) entsteht aus seinem Aldehyde Furfurol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure, und wird durch Aether als ein farbloser Syrup extrahirt, der gummiartig eintrocknet. Durch Salzsäure wird er grün gefärbt.

Furfurol $C_5H_4O_2 = C_4H_3O.CHO$, der Aldehyd des Furfuralkohols, entsteht durch trockene Destillation von Zucker

und durch Destillation von Kleie mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Zinkchlorid.

Zur Darstellung destillirt man 1 Th. Weizenkleie mit 1 Th. Schwefelsäure, die mit 3 Th. Wasser verdünnt ist. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt, mit Kochsalz versetzt und nochmals die Hälfte abdestillirt. Nach Zusatz von Kochsalz scheidet sich das Furfurol aus dem Destillate als Oel aus (Ann. **156**, 198).

Das Furfurol bildet ein angenehm riechendes, farbloses Oel, das sich an der Luft bräunt; sp. Gew. 1,163 bei 13°. Es siedet bei 162° und löst sich in 12 Th. Wasser von 13°, sehr leicht in Alkohol. Es zeigt alle Eigenschaften eines Aldehydes, giebt mit primärem Natriumsulfit eine krystallinische Verbindung $C_5H_4O_2.SO_3NaH$, wird durch Natriumamalgam in Furfuralkohol übergeführt und durch Silberoxyd zu Brenzschleimsäure oxydirt. Ebenso wird es durch alkoh. Kalilauge in Furfuralkohol und Brenzschleimsäure verwandelt. Mit Hydroxylamin bildet es das Furfuraldoxim $C_4H_3O.CH(N.OH)$, das bei 89° schmilzt und gegen 205° siedet; ebenso vereinigt es sich mit Phenylhydrazin. Durch Salpetersäure wird Furfurol zu Oxalsäure oxydirt.

Beim Stehen von Furfurol mit wässerigem Ammoniak entsteht **Furfuramid** $(C_5H_4O)_3N_2$:

$$3C_5H_4O_2 + 2NH_3 = (C_5H_4O)_3N_2 + 3H_2O,$$

ähnlich wie aus Benzaldehyd Hydrobenzamid gebildet wird. Das Furfuramid scheidet sich in weissen Krystallen ab, die bei 117° schmelzen und in Alkohol und Aether löslich sind. Durch Kochen mit Wasser oder Säuren wird es in Furfurol und NH_3 zerlegt. Beim Erhitzen auf 120° oder Kochen mit Kalilauge verwandelt es sich (ähnlich wie Hydrobenzamid in Amarin) in das isomere **Furfurin**, eine bei 116° schmelzende krystallinische Base, die mit 1 Aeq. der Säuren gut krystallinische Salze bildet.

Aehnlich den Aldehyden der Benzolklasse vermag das Furfurol mit den Anhydriden der Fettsäuren ungesättigte Säuren zu bilden (vgl. Zimmtsäure). So entsteht mit Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) die **Furfuracrylsäure** $C_7H_6O_3$:

$$C_4H_3O.CHO + (C_2H_3O)_2O = C_4H_3O.CH{:}CH.CO_2H + C_2H_3O.OH.$$

Dieselbe krystallysirt in langen Nadeln, die bei 135° schmelzen, riecht zimmtartig und ist in Wasser schwer löslich. Durch conc. Salzsäure und Salpetersäure wird sie grün gefärbt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus ihr die **Furfurpropionsäure**

$C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$ (bei 50° schmelzend), welche durch Bromwasser in **Furonsäurealdehyd** $C_7H_8O_4$ übergeführt wird (Ber. **10**, 695):

$$\begin{matrix} CH{=}CH\searrow_{O} \\ | \quad\quad \nearrow \\ CH{=}C\searrow_{CH_2.CH_2.CO_2H} \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_CHO \\ \| \\ CH_CO.CH_2.CH_2.CO_2H. \end{matrix}$$

Letzteres wird weiter durch Silberoxyd zu **Furonsäure** $C_7H_8O_5 = C_5H_6O(CO_2H)_2$ oxydirt. (In ähnlicher Weise entsteht aus Brenzschleimsäure Fumarsäurealdehyd und Fumarsäure, S. 511). Die Furonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, die bei 180° schmelzen. Durch Natriumamalgam wird sie in **Hydrofuronsäure** $C_7H_{10}O_5$ übergeführt, aus welcher beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor α-Pimelinsäure $C_5H_{10}(CO_2H)_2$ entsteht (S. 422) (Ber. **11**, 1358).

Beim Erhitzen von Furfurol mit Isobuttersäureanhydrid entsteht (indem letzteres CO_2 abspaltet) **Furfurbutylen** $C_4H_3O.CH{:}C(CH_3)_2$, eine bei 153° siedende Flüssigkeit (Ber. **17**, 850).

Aehnlich wie mit den Anhydriden der Fettsäuren condensirt sich das Furfurol (gleich allen Aldehyden — s. S. 191) mit den Fettaldehyden (wie auch mit Ketonen) zu ungesättigten Aldehyden; die Reaction erfolgt beim Erwärmen des Gemenges mit verdünnter Natronlauge. So entsteht aus Furfurol und Aldehyd oder Paraldehyd **Furfuracroleïn** $C_7H_6O_2$:

$$C_4H_3O.CHO + CH_3.CHO = C_4H_3O.CH{:}CH.COH + H_2O.$$

Das Furfuracroleïn krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die bei 51° schmelzen, und wird durch Silberoxyd zu Furfuracrylsäure oxydirt. Aus Furfurol und Propionaldehyd entsteht in gleicher Weise Furfur-crotonaldehyd $C_4H_3O.CH{:}C(CH_3).CHO$.

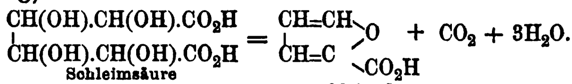
Ferner erleidet das Furfurol in alkoholischer Kalilösung durch Cyankalium eine ähnliche Umwandlung wie Benzaldehyd (s. Benzoïn). Das hierbei entstehende **Furoïn** $C_{10}H_8O_4$:

$$2C_4H_3O.CHO = \begin{matrix} C_4H_3O.CO \\ | \\ C_4H_3O.CH.OH \end{matrix}$$

bildet bei 135° schmelzende Krystalle und wird in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu **Furil** $C_{10}H_6O_4 = C_4H_3O.CO.CO.C_4H_3O$ oxydirt, welches dem Benzil entspricht. Das Furil krystallisirt in goldgelben Nadeln und schmilzt bei 162°. Durch CNK und Alkohol wird Furil in Furfurol und Brenzschleimsäureaether gespalten (Ber. **16**, 658). Beim Erwärmen mit Kalilauge verwandelt sich das Furil in die isomere **Furilsäure** $(C_4H_3O)_2C(OH).CO_2H$, welche der Benzilsäure (s. diese) entspricht.

In analoger Weise wie das Furoïn entstehen aus Furfurol und Benzaldehyden mittelst Cyankalium gemischte Benzoïne, wie B e n z f u r o ï n (Ann. **211**, 228).

Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3 = C_4H_3O.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Furfurol mit Silberoxyd oder alkoh. Kalilösung, und durch Destillation von Schleimsäure:



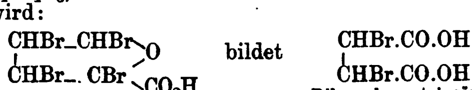
Schleimsäure — Brenzschleimsäure.

Man destillirt Schleimsäure aus einer Retorte, sättigt das Destillat mit Soda, verdampft zur Trockne, übersättigt den Rückstand mit Schwefelsäure und extrahirt die freie Brenzschleimsäure mit Aether. Vortheilhafter gewinnt man die Brenzschleimsäure aus Furfurol durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung; es scheidet sich brenzschleimsaures Kali ab, das vom Furfuralkohol durch Aether getrennt wird (Ann. **165**, 279).

Die Brenzschleimsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die bei 134° schmelzen; sie sublimirt schon gegen 100°. Aus der wässerigen Lösung wird durch Eisenchlorid ein gelbrother Niederschlag gefällt; bei Gegenwart von Isobrenzschleimsäure erscheint eine grünliche Färbung.

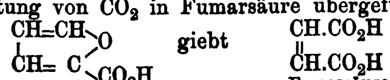
Die Brenzschleimsäure ist einbasisch. Das Baryumsalz $(C_5H_3O_3)_2Ba$ bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Silbersalz $C_5H_3O_3Ag$ krystallisirt in Blättchen. Der Aethylester $C_5H_3O_3.C_2H_5$ wird durch Destillation der Säure mit Alkohol und Salzsäure gewonnen und bildet eine krystallinische Masse, die bei 34° schmilzt und bei 210° siedet. Das Chlorid $C_4H_3O.COCl$ entsteht durch Destillation der Säure mit PCl_5 und siedet bei 170°. Mit Ammoniak entsteht aus ihm das Amid $C_4H_3O.CO.NH_2$, ein in Wasser löslicher krystallinischer Körper, der bei 143° schmilzt und mit PCl_3 das Furfurnitril $C_4H_3O.CN$ giebt. Letzteres ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit und siedet bei 147°.

Mit Bromdampf bildet die Brenzschleimsäure ein Tetrabromid $C_5H_4Br_4O_3$, das durch Chromsäure zu Dibrombernsteinsäure oxydirt wird:



Tetrabromid — Dibrombernsteinsäure.

Durch Einwirkung von Bromwasser wird die Brenzschleimsäure unter Abspaltung von CO_2 in Fumarsäure übergeführt:



Brenzschleimsäure — Fumarsäure.

Durch überschüssiges Brom entsteht aus der Brenzschleimsäure die sog. Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$, durch Chlorwasser die Mucochlorsäure $C_4H_2Cl_2O_3$ (s. S. 428).

Eine der Brenzschleimsäure isomere Säure, die **Isobrenzschleimsäure** $C_5H_4O_3$ entsteht zugleich mit ersterer bei der Destillation von Schleimsäure und ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 82° und sublimirt schon unter 100° in Blättchen. Isomer mit beiden Säuren ist ferner die Pyrocomensäure (s. S. 470).

Beim Erhitzen von Schleimsäure mit HBr-Säure auf 100° entsteht die sog.

Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5 = C_4H_2O\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$, welche als carboxylirte Brenzschleimsäure aufzufassen ist. Sie ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Nadeln und zerfällt beim Erhitzen ohne zu schmelzen in CO_2 und Brenzschleimsäure.

Thiophengruppe.

Das Thiophen C_4H_4S (s. S. 505) zeigt in seinem ganzen chemischen Verhalten (ähnlich dem Furfuran C_4H_4O) eine sehr grosse Aehnlichkeit mit Benzol C_6H_6 und giebt ganz analoge Derivate wie letzteres; es kann daher als ein Benzol aufgefasst werden, in welchem, ohne wesentliche Aenderungen der Eigenschaften, eine der drei Acetylengruppen CH:CH durch Schwefel ersetzt ist. Die Entdeckung dieser eigenthümlichen Körpergruppe erfolgte 1883 durch V. Meyer.

Das **Thiophen** C_4H_4S findet sich in gew. käuflichen Benzol (gegen 0,6 %) und entsteht künstlich beim Durchleiten von Aethylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure und wenig Isatin giebt das Thiophen, wie auch alle seine Derivate, eine intensiv dunkelblaue Färbung — die sog. Indopheninreaction (v. Ber. **16**, 1473).

Zur Gewinnung von Thiophen wird gew. Steinkohlentheer-Benzol (gereinigtes oder rohes) mit $^1/_{10}$ Th. conc. Schwefelsäure andauernd geschüttelt, bis das rückständige Benzol nicht mehr die Indopheninreaction zeigt. Hierbei wird alles Thiophen und ein Theil des Benzols in die Sulfosäuren verwandelt. Die wässerige Lösung der Sulfosäuren wird mit Bleicarbonat gesättigt und aus dem trockenen Bleisalz durch Destillation mit NH_4Cl ein Gemenge von Thiophen (80 %) mit Benzol gewonnen. Dasselbe wird nochmals, nach dem Verdünnen mit Ligroïn, denselben Operationen unterworfen (Ber. **16**, 1465. **17**, 792).

Das Thiophen bildet ein farbloses bewegliches Oel, von schwachem Geruch, das bei 84° siedet; sp. Gew. 1,062 bei 23°. Durch Natrium wird es auch beim Kochen nicht angegriffen; durch Salpetersäure wird es energisch oxydirt. Mit Aldehyden bildet es gleich dem Benzol Condensationsproducte (Ber. 17, 1341).

Durch Einwirkung von Chlor und Brom bildet das Thiophen Substitutionsproducte: C_4H_3ClS siedet bei 130°, $C_4H_2Cl_2S$ bei 170°, C_4Cl_4S krystallisirt in schönen Nadeln, schmilzt bei 36° und siedet gegen 230°. Monobromthiophen C_4H_3BrS siedet bei 150°, $C_4H_2Br_2S$ bei 211°. Monojodthiophen C_4H_3JS siedet bei 182°.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Thiophen (mit Ligroin verdünnt) zu **Thiophensulfosäure** $C_4H_3S.SO_3H$, welche gut krystallisirende Salze bildet, und aus dem Bleisalz abgeschieden eine zerfliessliche Krystallmasse darstellt. Ihr Chlorid $C_4H_3S.SO_2Cl$ bildet ein krystallisirendes Oel, das Amid $C_4H_3S.SO_2NH_2$ schmilzt bei 141°. Durch Reduction des Chlorides der Sulfosäure entsteht die **Thiophensulfinsäure** $C_4H_3S.SO_2H$, welche in Nadeln krystallisirt und bei 67° schmilzt.

Durch Destillation des Kaliumsalzes der Thiophensulfosäure mit Cyankalium oder Blutlaugensalz entsteht das **Thiophennitril** $C_4H_3S.CN$, welches dem Benzonitril $C_6H_5.CN$ sehr ähnlich ist, ein nach bittern Mandeln riechendes Oel darstellt und bei 190° siedet. Durch Kochen des Nitrils mit alkoh. Kali entsteht die

Thiophensäure $C_4H_3S.CO_2H$, welche eine sehr grosse Aehnlichkeit mit der Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ zeigt. Sie krystallisirt mit heissem Wasser und sublimirt in der Benzoësäure ganz ähnlichen Formen, schmilzt bei 118° und siedet bei 258°. Ihre Dämpfe reizen gleich denen der Benzoësäure stark zum Husten. Mit Wasserdampf ist sie leicht flüchtig.

Aehnlich dem Benzol bildet das Thiophen verschiedenartige ganz analoge Condensationsproducte. Mit Methylal bildet es das **Dithienylmethan** $(C_4H_3S)_2CH_2$, welches dem Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ ganz ähnlich ist. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und $AlCl_3$ entsteht das dem Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$ entsprechende **Phenylthiënylketon** $C_6H_5.CO.C_4H_3S$ etc., das bei 55° schmilzt und gegen 300° siedet.

Beim Leiten von Thiophen durch eine glühende Röhre entsteht das dem Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ entsprechende **Dithiënyl** $C_4H_3S.C_4H_3S$, welches in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 83° schmilzt.

Homolog mit Thiophen ist das

Thiotolen $C_4H_3S.CH_3$ oder **Methylthiophen**, welches sich im Toluol des Steinkohlentheeres befindet und in ähnlicher Weise wie das Thiophen abgeschieden wird. In ganz reinem Zustande erhält man es aus seinem Jodderivat (erhalten durch Erhitzen mit Jod und HgO) durch Einwirkung von Natrium und Alkohol (Ber. 17, 787). Es ist dem Toluol $C_6H_5.CH_3$ sehr ähnlich und bildet ein bei 113^0 siedendes Oel, vom spec. Gew. 1,0194 bei 18^0. Fügt man zu der Lösung von Anthrachinon in Eisessig etwas Thiotolen, so entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung; beim Versetzen mit Wasser scheidet sich ein Farbstoff aus, der sich in Aether mit tiefvioletter Farbe löst (Reaction von Laubenheimer) (Ber. 17, 1338).

Synthetisch können die homologen Thiophene aus Jodthiophen C_4H_3JS durch Einwirkung von Alkyljodiden und Natrium (ähnlich wie die homologen Benzole) gewonnen werden (Ber. 17, 1559). Das so erhaltene **Methylthiophen** $C_4H_3S.CH_3$ ist identisch mit Thiotolen. **Aethylthiophen** $C_4H_3S.C_2H_5$ siedet bei 133^0; **Propylthiophen** bei 158^0; **Butylthiophen** bei 181^0.

Ueber die Isomerien der Thiophenderivate s. Ber. 17, 1563.

Pyrrolgruppe.

Pyrrol $C_4H_5N = C_4H_4{:}NH$ (s. S. 505) ist zuerst im Steinkohlentheer aufgefunden worden und auch im Knochenöl enthalten; es entsteht durch Vereinigung von Acetylen mit Ammoniak in der Glühhitze:

$$2C_2H_2 + NH_3 = C_4H_4{:}NH + H_2;$$

ferner durch Destillation des neutralen Ammoniumsalzes der Schleimsäure oder Zuckersäure, wie auch von brenzschleimsaurem Ammonium und von Carbopyrrolsäure (S. 517). Sehr interessant ist seine Bildung aus Succinimid beim Erhitzen mit Zinkhydroxyd-haltendem Zinkstaub:

$$\underset{\text{Succinimid}}{\begin{matrix} CH_2{-}CO \\ | \\ CH_2{-}CO \end{matrix}\!\!>\!NH} + 2H_2 = \underset{\text{Pyrrol.}}{\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!NH} + 2H_2O;$$

ferner durch Erhitzen von Pyroglutaminsäure (S. 464). In analoger Weise entsteht aus Dichlormaleïnsäureimid (S. 428) durch Einwirkung von PCl_5 Tetrachlorpyrrol $C_4Cl_4{:}NH$. Das

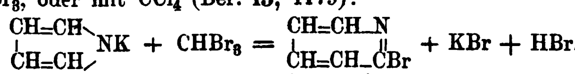
Pyrrol bildet eine chloroformähnlich riechende farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt und bei 130—131° (corr.) siedet; sp. Gew. 0,9752 bei 12,5°. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan carminroth. Das Pyrrol ist eine schwache Base, die sich in verdünnten Säuren in der Kälte nur langsam löst; beim Erwärmen wird es unter NH_3-Entwickelung in ein amorphes braunes Pulver — Pyrrolroth $C_{12}H_{14}N_2O$(?) verwandelt.

Mit Isatin bildet das Pyrrol, ähnlich dem Thiophen, einen indigoblauen, mit Benzochinon und Phenanthrenchinon violette Farbstoffe (Ber. 17, 1034).

Durch Einwirkung von Jod auf Pyrrolkalium C_4H_4NK entsteht **Tetrajodpyrrol** C_4J_4NH, das in gelbbraunen Prismen krystallisirt und sich gegen 140° zersetzt. **Tetrachlorpyrrol** C_4Cl_4NH, aus Perchlorpyrocoll (S. 517), krystallisirt in farblosen Blättchen und schmilzt unter Zersetzung bei 110° (Ber. **16**, 2390).

Durch nascirenden Wasserstoff wird das Pyrrol in **Hydropyrrol** C_4H_6NH, **Pyrrolin** (S. 518), verwandelt.

Sehr bemerkenswerth ist die Entstehung von Chlor- und Brompyridin beim Erhitzen von Pyrrolkalium mit $CHCl_3$ und $CHBr_3$, oder mit CCl_4 (Ber. **15**, 1179):



Brompyridin.

Das Pyrrol ist ein secundäres Amin. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus ihm (neben Pseudoacetylpyrrol S. 518) A c e t y l p y r r o l $C_4H_4N.C_2H_3O$, ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel, von charakteristischem Geruch, das bei 177—178° siedet; leichter gewinnt man es aus Pyrrolkalium mittelst Acetylchlorid. Durch Kochen mit Kalilauge wird es in Pyrrol und Essigsäure gespalten (Ber. **16**, 2352).

Kalium löst sich in Pyrrol zu P y r r o l k a l i u m C_4H_4NK, einem weissen amorphen, in Aether unlöslichen Pulver, das durch Wasser in Pyrrol und KOH zerlegt wird. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Pyrrolkalium werden alkylirte Pyrrole C_4H_4NR gebildet. Dieselben entstehen auch, analog der Bildung des Pyrrols, durch Destillation der Aminsalze der Schleimsäure und Zuckersäure, wie auch aus den alkylirten Succinimiden.

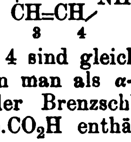
Methylpyrrol $C_4H_4:N.CH_3$ siedet bei 112—113°; sp. Gew. 0,9203 bei 10°. **Aethylpyrrol** $C_4H_4:N.C_2H_5$ siedet bei 131°; sp. Gew. 0,9042 bei 10°. **Amylpyrrol** $C_4H_4:N.C_5H_{11}$ siedet bei 180—184°. **Allylpyrrol** $C_4H_4N.C_3H_5$ verharzt beim Destilliren. **Phenylpyrrol** $C_4H_4N.C_6H_5$, aus schleimsaurem und zuckersaurem Anilin, bildet campherartig riechende, glänzende Schuppen und schmilzt bei 62°.

Die alkylirten Pyrrole sind dem Pyrrol sehr ähnlich, werden aber durch Säuren weniger leicht verändert. Das Aethylpyrrol vereinigt sich mit Bromwasser zu dem Tetrabromide $C_4H_4Br_4:N.C_2H_5$, das aus heissem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 90° schmilzt.

Isomer mit diesen alkylirten Pyrrolen $C_4H_4:NR$ sind die durch Eintritt von Alkylen in die Gruppe C_4H_4 derivirenden homologen Pyrrole $C_4H_3R:NH$, welche noch die Imidgruppe enthalten. Dieselben finden sich im Knochenöl (oleum animale Dippeli), welches bei der Thierkohlefabrikation durch Glühen von Knochen erhalten wird.

Das Knochenöl stellt ein Gemenge von verschiedenartigen Substanzen dar. Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure (1:30) werden die basischen Substanzen (wesentlich Pyridinbasen) entzogen. Das rückbleibende Oel enthält Nitrile der Fettsäuren (von der Propionsäure bis zur Stearinsäure), welche durch Kochen mit gepulvertem Aetzkali verseift werden können, ferner Benzolkohlenwasserstoffe, Pyrrol und dessen Homologe (Ber. 13, 65). Durch Destillation von fettfreiem Knochenleim (Gelatine) gewinnt man, neben Pyrocoll (S. 517), wesentlich Pyrrole (Ber. 14, 1108).

Da das Pyrrol eine unsymmetrische Constitution besitzt, so können durch Ersetzung der an Kohlenstoff gebundenen H-Atome verschiedene Isomere entstehen. Zur Unterscheidung derselben kann man die Stellung der H-Atome, ähnlich wie beim Benzol, mit Zahlen bezeichnen:



Pyrrol.

Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwerthig, ebenso die Stellungen 2 und 3; erstere kann man als α-, letztere als β-Stellungen bezeichnen. Die von der Brenzschleimsäure derivirende Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3(NH).CO_2H$ enthält die Carboxylgruppe in der α-Stellung.

Methylpyrrole $C_4H_3(NH).CH_3$, Homopyrrole. Beide Isomere, α- und β-, finden sich in der bei 140—150° siedenden Fraction des Knochenöles, konnten aber noch nicht getrennt werden. Beim

Schmelzen mit Aetzkali bilden sie die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren (s. unten). In reinem Zustande sind sie aus den entsprechenden Methylpyrrolcarbonsäuren $C_4H_2(NH)\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$ durch Abspaltung der Carboxylgruppe erhalten worden. **α-Methylpyrrol** siedet bei 147—148°, **β-Methylpyrrol** bei 142—143°.

Dimethylpyrrol $C_4H_2(NH)(CH_3)_2$, bei 165°, und **Trimethylpyrrol** $C_4H(NH)(CH_3)_3$ bei 180—195° siedend, scheinen ebenfalls aus je 2 Isomeren zu bestehen (Ber. **14**, 1342).

α-Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3(NH).CO_2H$, **Carbopyrrolsäure** entsteht aus ihrem Amide und Anhydride — dem Pyrocoll (s. unten); ferner aus α-Homopyrrol durch Schmelzen mit Aetzkali und aus Pyrrol durch Einwirkung von CCl_4 und alkoh. Kali oder durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat (Ber. **17**, 1439). Sie krystallisirt aus Wasser in beim Trocknen metallgrünen Prismen und schmilzt in geschlossenen Röhrchen bei 191°. Ihre wässerige Lösung wird durch Bleiacetat nicht gefällt. Rasch erhitzt zerfällt sie in CO_2 und Pyrrol. Ihr Methylester schmilzt bei 73°, der Aethylester bei 39°.

Ihr Imidanhydrid $C_{10}H_6N_2O_2 = C_4H_3{:}N\text{—}CO\diagdown \atop \diagdown CO\text{—}N{:}C_4H_3$, **Pyrocoll** genannt, wird bei der Destillation von Gelatine (S. 516) gebildet und entsteht künstlich durch Erhitzen von Carbopyrrolsäure mit Essigsäureanhydrid (Ber. **17**, 103). Es krystallisirt in gelblichen Blättchen und schmilzt gegen 268°. Mit Kalilauge gekocht, bildet es Carbopyrrolsäure. Durch Brom entstehen aus ihm Mono-, Di- und Tetrabrompyrocoll; durch Erhitzen mit PCl_5 entstehen Perchlorpyrocoll $C_{10}Cl_6N_2O_2$ und das Octochlorid $C_{10}Cl_6(Cl_8)N_2O_2$. Letzteres bildet mit Zink und Essigsäure Perchlorpyrrol C_4Cl_4NH, durch Kochen mit verdünnter Essigsäure das Imid der Dichlormaleïnsäure (S. 428). Durch Lösen von Pyrocoll in Salpetersäure entsteht Dinitropyrocoll, das mit Natronlauge Nitrocarbopyrrolsäure bildet (Ber. **15**, 1082, **16**, 2388). Das Amid der Carbopyrrolsäure $C_4H_3(NH).CO.NH_2$ entsteht neben Pyrrol beim Destilliren von brenzschleimsaurem Ammonium und bildet glänzende Blättchen, die bei 173° schmelzen. Beim Kochen mit Barytwasser wird es in NH_3 und Carbopyrrolsäure zerlegt

β-Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3(NH).CO_2H$ entsteht beim Schmelzen von β-Methylpyrrol mit KOH und durch Einwirkung von CO_2 auf Pyrrolkalium. Krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 161—162° schmelzen. Die wässerige Lösung wird durch Bleizucker gefällt.

Durch Einwirkung von CO_2 auf die Natriumverbindungen der Methylpyrrole entstehen α- und **β-Methylpyrrolcarbonsäure**

$C_4H_2(NH)\langle^{CH_3}_{CO_2H}$, erstere bei 169,5°, letztere bei 142,4° schmelzend. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfallen sie in CO_2 und die entsprechenden Methylpyrrole.

Pseudoacetylpyrrol $C_4H_3(NH).CO.CH_3$ entsteht neben Acetylpyrrol (S. 515) beim Erhitzen von Pyrrol mit Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, die bei 90° schmelzen, siedet gegen 220° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Durch Kochen mit Alkalien wird es nicht gespalten. Der Imidwasserstoff ist in ihm durch Silber vertretbar. Mit Hydroxylamin bildet es ein Acetoxim. Durch Oxydation mit MnO_4K entsteht die Ketonsäure $C_4H_3(NH).CO.CO_2H$, welche bei 75° schmilzt (Ber. **16**, 2348, **17**, 432).

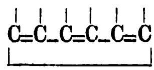
Durch nascirenden Wasserstoff (Zinkstaub und Essigsäure) wird das Pyrrol in **Pyrrolin** C_4H_6:NH, Hydropyrrol, verwandelt, eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 90 - 91° siedet. Es verbindet sich mit Säuren zu Salzen, absorbirt CO_2 aus der Luft und stellt eine secundäre Base dar. Durch salpetrige Säure entsteht aus ihm das Nitrosoamin $C_4H_6N.NO$, bei 37° schmelzende gelbe Nadeln. Durch Erhitzen mit Methyljodid entstehen Methylpyrroline (Ber. **16**, 1536).

II. Klasse.

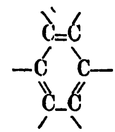
Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Als aromatische Verbindungen bezeichnete man Substanzen, welche meist aus aromatischen Oelen und Harzen gewonnen wurden und die sich im Allgemeinen von den Fettkörpern oder Methanderivaten durch verschiedene Eigenthümlichkeiten, namentlich einen grösseren Kohlenstoffgehalt unterschieden. Die theoretischen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen beruhen im Wesentlichen auf den von Kekulé im Jahre 1865 entwickelten Anschauungen — Benzoltheorie von Kekulé. Alle aromatischen Verbindungen leiten sich von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol C_6H_6 darstellt. Die Structur dieses Benzolkerns ist eine derartige, dass die 6 C-Atome eine geschlossene ringförmige Kette bilden, indem sie

wahrscheinlich mit einander abwechselnd ein- und zweiwerthig gebunden sind, wie das durch folgende Darstellungen verdeutlicht wird:



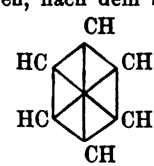
oder



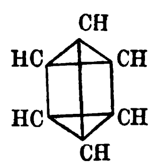
An jedes der 6 C - Atome ist im Benzol C_6H_6 1 Wasserstoffatom gebunden; alle anderen aromatischen Verbindungen leiten sich durch Ersetzung des Wasserstoffs ab und sind daher Derivate des Benzols.

Die Annahme von drei zweiwerthigen Kohlenstoffbindungen (ähnlich wie in den ungesättigten Fettkörpern) erklärt am einfachsten die Fähigkeit der Benzolderivate, Additionsproducte mit 2, 4 und 6 Atomen Chlor, Brom oder Wasserstoff zu bilden (s. S. 529); sie veranschaulicht am deutlichsten die synthetischen Bildungsweisen der Benzolderivate (s. S. 528), des Naphtalins, Phenanthrens etc. und scheint ferner auch aus dem grösseren Refractionsvermögen der Benzolverbindungen gefolgert werden zu müssen (vgl. S. 44).

Nach einer anderen Anschauungsweise, welche wesentlich auf der Annahme einer räumlichen Gruppirung der Atome beruht, ist im Benzolkern jedes C-Atom mit 3 anderen C-Atomen einwerthig gebunden, nach dem Schema:



oder



Darnach würden im Benzolkern 9 einwerthige Kohlenstoffbindungen bestehen. Es könnte hierfür die Verbrennungswärme der Benzolverbindungen sprechen, welche derjenigen der gesättigten Fettkörper gleichwerthig erscheint (s. Thomsen, Ber. **13**, 1808); ferner der Umstand, dass die Molecularvolume der Benzolkörper kleiner sind als die der ungesättigten Verbindungen (v. S. 41). Indessen sprechen alle chemischen Reactionen und namentlich alle neueren synthetischen Bildungsweisen des Benzolkerns (so die des α-Naphtols aus Phenylisocrotonsäure) dafür, dass im Benzolkern zweiwerthige Kohlenstoffbindungen existiren. Immerhin stellt auch nach der obigen Anschauungsweise der Benzolkern eine geschlossene Kette von 6 C-Atomen dar.

Die geschlossene Benzolkette zeichnet sich durch ihre grosse Beständigkeit aus, indem sie nur schwierig durch chemische Einwirkungen auseinander gerissen oder zerstört werden kann. Dieselbe Beständigkeit zeigen auch fast alle Benzolderivate. Sie sind in ihren äussern Eigenschaften meist besser charakterisirt, leichter krystallisirbar und reactionsfähiger als die Fettkörper.

Der Wasserstoff des Benzols kann leicht durch die Halogene und die Gruppen Nitro und Sulfo ersetzt werden:

C_6H_5Cl	$C_6H_5(NO_2)$	$C_6H_5(SO_3H)$
$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4(NO_2)_2$	$C_6H_4(SO_3H)_2$
...	...	...

Die *Bindung* der Halogenatome im Benzol ist eine weit *festere* als in den Methanderivaten; dieselben können meistens nicht mittelst doppelter Umsetzung gegen andere Gruppen ausgetauscht werden. Besonders charakteristisch für die Benzolderivate ist die Bildung von Nitrokörpern bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, während die Fettkörper hierbei gewöhnlich oxydirt und zersetzt werden.

Durch Reduction der Nitrokörper entstehen die Amidoverbindungen:

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4(NH_2)_2$	$C_6H_3(NH_2)_3$
Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol.

Als Zwischenprodukte der Reduction erscheinen die sog. Azoverbindungen, während bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoverbindungen die Diazoverbindungen gebildet werden; beide Körperclassen sind in der Fettreihe nur ausnahmsweise bekannt (v. S. 160).

Das Benzol besitzt einen mehr negativen Charakter als die Methankohlenwasserstoffe; die Phenylgruppe C_6H_5 steht gleichsam zwischen den positiven Alkylen C_nH_{2n+1} und den negativen Säureradicalen. Es zeigt sich das in der geringeren Basicität der Phenylamine (wie $C_6H_5.NH_2$) im Vergleich zu den Alkylaminen. Das Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ ist eine noch schwächere Base; ihre Salze werden schon durch Wasser zerlegt. Das Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ vermag nicht mehr Salze zu bilden.

Das gleiche zeigt sich in den Hydroxylderivaten, die, ungleich den Alkoholen, einen mehr säureähnlichen Charakter besitzen. Die Phenole (wie $C_6H_5.OH$, Carbolsäure) bilden mit basischen Hydroxyden leicht Metallderivate; das Trioxybenzol $C_6H_3(OH)_3$ (Pyrogallussäure) reagirt schon ganz wie eine Säure.

Ersetzt man im Benzol Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole:

$C_6H_5.OH$	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Phenol	Dioxybenzol	Trioxybenzol.

Aehnlich den tertiären Alkoholen enthalten die Phenole die Gruppe C.OH an drei C-Affinitäten gebunden (v. S. 106) und können daher durch Oxydation keine entsprechenden Aldehyde, Ketone oder Säuren bilden.

Durch Eintritt von Kohlenwasserstoffgruppen C_nH_{2n+1} in das Benzol deriviren die homologen Benzolkohlenwasserstoffe:

C_6H_6	$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_3(CH_3)_3$
Benzol	Methylbenzol	Dimethylbenzol	Trimethylbenzol
$C_6H_5.C_2H_5$	$C_6H_4(C_2H_5)_2$	$C_6H_5.C_3H_7$	
Aethylbenzol	Diaethylbenzol	Propylbenzol,	

Ferner existiren ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

$C_6H_5.CH{=}CH_2$	$C_6H_5.C{\equiv}CH$ etc.
Aethenylbenzol	Acetenylbenzol.

In diesen Kohlenwasserstoffen bewahrt der Benzolrest die specifischen Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene und die Gruppen NO_2 und SO_3H ersetzt werden. Dagegen verhalten sich die Seitenketten ganz analog den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; ihr Wasserstoff kann durch Halogene, nicht aber (bei Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure) durch die Gruppen NO_2 und SO_3H substituirt werden. Je nachdem die Halogene (oder andere Gruppen) in den Benzolrest oder in die Seitenketten eintreten, deriviren verschiedene Isomere, wie

$$C_6H_4Cl.CH_3 \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH_2Cl$$
$$C_6H_3Cl_2.CH_3, \quad C_6H_4Cl.CH_2Cl \quad \text{und} \quad C_6H_5.CHCl_2.$$

Die im Benzolrest enthaltenen Halogenatome sind sehr fest gebunden und einer doppelten Umsetzung meist nicht fähig, während die in den Seitenketten ganz in derselben Weise reagiren, wie in den Methanderivaten.

Ersetzt man in den Seitenketten Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe:

$C_6H_5.CH_2.OH$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$	$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2.OH\end{matrix}$
Benzylalkohol	Phenylaethylalkohol	Tolyalkohol,

von denen die primären durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden:

$C_6H_5.CHO$	$C_6H_5.CH_2.CHO$	$C_6H_4\langle^{CH_3}_{CHO}$
Benzylaldehyd	Phenylaethylaldehyd	Tolylaldehyd.

Die Säuren können auch durch directe Einführung von Carboxylgruppen in das Benzol oder durch Oxydation der Homologen des Benzols gebildet werden:

$C_6H_5.CO_2H$	$C_6H_4(CO_2H)_2$	$C_6H_3(CO_2H)_3$
Benzolcarbonsäure	Benzoldicarbonsäure	Benzoltricarbonsäure.
$C_6H_4\langle^{CH_3}_{CO_2H}$	$C_6H_5.CH_2.CO_2H$	$C_6H_3\langle^{(CH_3)_2}_{CO_2H}$
Toluylsäure	Phenylessigsäure	Mesitylensäure.

In diesen Säuren, wie auch in den Alkoholen und Aldehyden, ist der Wasserstoff des Benzolrestes ebenfalls durch Halogene und die Gruppen NO_2, SO_3H, OH etc. ersetzbar.

Ferner können mehrere Benzolreste direct oder durch Vermittelung einzelner Kohlenstoffatome zu höhern Kohlenwasserstoffen zusammentreten:

C_6H_5 | C_6H_5	$C_6H_4.CH_3$ | $C_6H_4.CH_3$	$C_6H_5.CH_2$ | $C_6H_5.CH_2$	$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\rangle CH_2$
Diphenyl	Ditolyl	Dibenzyl	Diphenylmethan.

$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	$C_{18}H_{12}$
Naphtalin	Anthracen	Chrysen.

Structur der Isomeren. Unter den Benzolderivaten sind zahlreiche Isomerien möglich. Eine Art der Isomerie entspricht ganz derjenigen in der Fettreihe; sie beruht auf der Isomerie der nähern Gruppen und ihrer verschiedenen Bindung im Benzolrest oder in der Seitenkette. So sind von einem Kohlenwasserstoff C_9H_{12} folgende Isomere möglich:

$C_6H_5.C_3H_7$	$C_6H_5.C_3H_7$	$C_6H_4\langle^{CH_3}_{C_2H_5}$	$C_6H_3(CH_3)_3$
Propylbenzol	Isopropylbenzol	Methylaethylbenzol	Trimethylbenzol.

Die durch Substitution des Benzolrestes entstehenden Producte sind isomer mit denen, welche durch Substitution der Seitenketten deriviren:

$C_6H_3Cl_2.CH_3$	$C_6H_4Cl.CH_2Cl$	$C_6H_5.CHCl_2$
$C_6H_4\langle^{CH_3}_{OH}$	$C_6H_5.CH_2.OH$	$C_6H_5.O.CH_3$
Kresol	Benzylalkohol	Phenyl-methylaether.

Isomer sind ferner:

$C_6H_4\langle^{OH}_{CO_2.CH_3}$	$C_6H_4\langle^{O.CH_3}_{CO_2H}$	$C_6H_3(CH_3)\langle^{OH}_{CO_2H}$	etc.
Oxybenzoësäureester	Methyloxybenzoësäure	Kresotinsäure.	

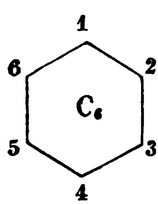
Eine andere Art der Isomerie der Benzolderivate beruht auf der Structur des Benzolkernes und wird durch die relativen Stellungen der substituirenden Gruppen im Benzolkern bedingt; man bezeichnet diese Art als Orts- oder Stellungsisomerie.

Alle bis jetzt bekannten Thatsachen sprechen mit voller Bestimmtheit dafür, dass der Benzolkern oder das Benzol eine symmetrische Structur besitzt, dass alle 6 Wasserstoffatome, oder richtiger die 6 Affinitäten des Benzolkerns gleichartig sind (ähnlich wie die 4 Affinitäten des Kohlenstoffs). Wird im Benzol irgend ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt, so kann jede so entstehende Verbindung nur in je einer Modification existiren; es giebt nur *ein* Chlorbenzol, ein Nitrobenzol, ein Amidobenzol, ein Toluol, eine Benzoësäure etc. Die Verbindungen

C_6H_5Cl $C_6H_5(NO_2)$ $C_6H_5.NH_2$ $C_6H_5.CH_3$ $C_6H_5.CO_2H$ etc.

sind nur je in einer Modification bekannt.

Die Gleichwerthigkeit der 6 Afffnitäten des Benzolkerns ergiebt sich nicht nur aus der Thatsache, dass bis jetzt kein Monoderivat des Benzols C_6H_5X in mehr als einer Modification dargestellt werden konnte, sondern kann auch in directer Weise nachgewiesen werden. So sind im Benzol 4 verschiedene Wasserstoffatome (1, 2, 3, 4) durch Hydroxyl ersetzt worden; in jedem Fall resultirt aber immer nur ein und dasselbe Phenol $C_6H_5.OH$ (Ber. 7, 1684). Da nun ferner im Benzol je zwei gleichwerthige Ortho- und Metastellungen existiren ($2 = 6$ und $3 = 5$, s. S. 526), so müssen alle 6 Affinitäten des Benzolkerns gleichwerthig sein.



Wegen dieser Symmetrie des aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Benzolkernes bezeichnet man denselben auch durch ein regelmässiges Sechseck; die Zahlen bedeuten die 6 Affinitäten, welche in den Benzolverbindungen durch andere Atome oder Gruppen gesättigt sind*).

*) Die Seite 519 oben gegebenen graphischen Formeln für den Benzolkern bieten keinen vollen Ausdruck für die Gleichwerthigkeit der 6 Affinitäten, da nach denselben die Combinationen

Obgleich nun die 6 Wasserstoffatome in Benzol gleichwerthig sind, so ist indessen aus der graphischen Darstellung ersichtlich, dass von jedem durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome in Benzol entstehenden Biderivat $C_6H_4X_2$ je drei Modificationen existiren können, deren Isomerie durch die relative Stellung der zwei eintretenden Gruppen im Benzol bedingt wird. In der That sind von den meisten Biderivaten je *drei Modificationen* bekannt, von *keinem aber mehr als drei.* So giebt es drei Dioxybenzole, drei Bromnitrobenzole, drei Nitrophenole, drei Oxybenzoësäuren, drei Bromtoluole, drei Dimethylbenzole, drei Dicarbonsäuren u. s. w.; die Körper

$$C_6H_4<{OH \atop OH} \qquad C_6H_4<{Br \atop NO_2} \qquad C_6H_4<{Br \atop NH_2} \qquad C_6H_4<{CO_2H \atop OH}$$

$$C_6H_4<{CH_3 \atop CH_3} \qquad C_6H_4<{CO_2H \atop CO_2H} \quad \text{etc.}$$

existiren in je drei Modificationen.

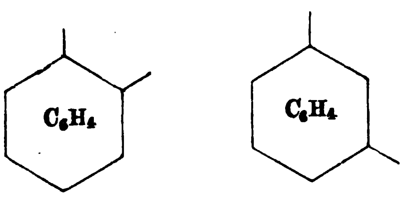
Ferner lassen sich die in obiger Reihe stehenden Körper durch verschiedenartige Reactionen in einander umwandeln; und zwar in der Weise, dass jede der drei isomeren Modificationen (bei normalen Reactionen) in die entsprechende Modification des andern Körpers übergeführt wird. Es existiren mithin 3 isomere Reihen von Biderivaten des Benzols, welche man als Ortho-, Meta- und Para-reihe bezeichnet: — und zwar benennt man als Orthoverbindungen diejenigen, welche zu der Reihe der Phtalsäure gehören; als Meta- oder Isoverbindungen die dem Isoxylol und der Isophtalsäure entsprechenden; als Paraverbindungen diejenigen, welche der Parabrombenzoësäure und Terephtalsäure entsprechen.

Die Zugehörigkeit einer isomeren Modification zu einer der drei Reihen wird daher rein empirisch durch ihre directe

---

$\begin{matrix}-CX\\ \Vert\\ -CX\end{matrix}$ und $\begin{matrix}=CX\\ |\\ =CX\end{matrix}$ verschieden erscheinen. Es ist aber nachgewiesen, dass dieselben identisch sind (S. 526). Die Structurformeln geben nur ein sehr angenähertes Bild der Isomerieverhältnisse, drücken aber nicht die wahre Lagerung der Atome aus, über welche wir nichts wissen (vergl. S. 24). Im Sechseckschema dagegen kommt die Gleichwerthigkeit zum vollen Ausdruck.

oder indirecte Ueberführung in eine der drei Dicarbonsäuren $C_6H_4(CO_2H)_2$ (Phtalsäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure) festgestellt. Es ist indessen gelungen, mit voller Sicherheit auch die relativen Stellungen der substituirenden Gruppen im Benzolkern zu ermitteln. In den Orthoverbindungen sind 2 benachbarte Wasserstoffatome des Benzols ersetzt, (der Oerter 1 : 2 oder 1 : 6, wobei 1 ein beliebiges der 6 gleichwerthigen Wasserstoffatome bezeichnet); die Metaverbindungen besitzen die Structur 1 : 3 oder 1 : 5, während in den Paraverbindungen zwei gegenüberstehende (durch zwei Kohlenstoffatome getrennte) Affinitäten gebunden sind (die Oerter 1 : 4). Deutlicher sind die verschiedenen Stellungen aus folgenden graphischen Darstellungen ersichtlich:



Orthoderivate (1,2) | Metaderivate (1,3) | Paraderivate (1,4)

Als Hauptrepräsentanten der drei isomeren Reihen seien folgende Körper angeführt:

	(1,2)	(1,3)	(1,4)
$C_6H_4{<}^{OH}_{OH}$	Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon.
$C_6H_4{<}^{OH}_{CO_2H}$	Salicylsäure	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure.
$C_6H_4{<}^{CH_3}_{CH_3}$	Orthoxylol	Isoxylol	Paraxylol.
$C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure.

Die Gründe, welche zur Annahme einer solchen Structur der isomeren Biderivate führen, können hier nur angedeutet werden; es sind folgende:

1) Die Phtalsäure wird durch Oxydation des Naphtalins erhalten; die Structur des Naphtalins (siehe dieses) ist nun höchst

wahrscheinlich eine solche, dass in der aus ihm entstehenden Phtalsäure die beiden Carboxylgruppen nur die Stellung (1, 2) haben können (Graebe).

2) Das Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ besitzt eine symmetrische Structur; die 3 Metylgruppen haben in ihm die Stellung (1, 3, 5, s. S. 529). Es folgt dies aus der Bildung des Mesitylens durch Condensation von drei Molecülen Aceton (A. Baeyer), ferner, mit voller Sicherheit, aus den Substitutionsproducten des Mesitylens (Ladenburg, Ber. VII, 1133). Ebenso spricht die Bildung der Uvitinsäure durch Condensation von Brenztraubensäure (S. 529) dafür, dass in ihr und folglich auch im Mesitylen die drei Seitengruppen die Stellung (1, 3, 5) haben. Ersetzt man nun im Mesitylen eine Methylgruppe durch Wasserstoff, so erhält man das Isoxylol genannte Dimethylbenzol $C_6H_4(CH_3)_2$, in welchem die zwei Methylgruppen nur die Stellung (1, 3) = (1, 5) haben können. Durch Oxydation des Isoxylols entsteht die Isophtalsäure $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$.

3) Aus dem Benzolschema ist ersichtlich, dass für die Parastellung nur ein einziger Ort (der Ort 4 im Verhältniss zu 1) möglich ist, während für die Meta- und Orthostellung je zwei gleichwerthige Oerter (die Oerter 3 und 5, resp. 2 und 6) existiren. Es lässt sich dies nun, auch ganz abgesehen von jeder graphischen Vorstellung des Benzolkerns, rein experimentell nachweisen. Es ist bewiesen, dass die Oerter 3 und 5 im Verhältniss zu 1 gleichwerthig, mithin die Metaderivate (1, 3) und (1, 5) identisch sind (Ann. **192**, 206. **222**, 68). In gleicher Weise sind die Orthoderivate (1, 2) und (1, 6) identisch, mithin die Oerter 2 und 6 gleichwerthig (Ber. 2, 141 und Ann. **192**, 213), — während die Parastellung nur einmal im Benzolkern vorkommt (vgl. ferner Ber. **10**, 1218). Es ist nachgewiesen, dass der Paraoxybenzoësäure, dem Parabromtoluol und daher auch der Terephtalsäure diese Parastellung zukommt.

Ausser den angegebenen Grundlagen zur Ortsbestimmung im Benzolkern giebt es noch eine andere Methode, welche genau zu denselben Resultaten geführt hat.

Ersetzt man in einer Paraverbindnng (z. B. im Paradibrombenzol $C_6H_4Br_2$), noch ein Wasserstoffatom (etwa durch Nitro), so ist aus dem Sechseckschema ersichtlich, dass nur ein einziger Körper, nur ein Nitro-paradibrombenzol entstehen kann, da die Oerter 2, 3, 5 und 6 (in welche die Nitrogruppe eintreten kann) zur Parastellung 1, 4 gleichwerthig sind. Aus dem Metadibrombenzol (1, 3) können dagegen 3 isomere Mononitroproducte entstehen, in welchen die Nitrogruppe die Oerter 2, 4 (= 6) oder 5 einnimmt. Das Orthodibrombenzol (1, 2) endlich kann 2 Mononitroderivate geben, mit der Stellung der Nitrogruppe in 3 (= 6) und

4 (= 5). Es sind daher 6 isomere Nitrodibrombenzole $C_6H_3\begin{smallmatrix}\diagup NO_2\\ \diagdown Br_2\end{smallmatrix}$ möglich: 1 das sich vom Para-, 3 die sich vom Meta- und 2 die sich vom Ortho-dibrombenzol ableiten. Umgekehrt kann durch Rückwärtsersetzung der Nitrogruppe durch Wasserstoff nur aus einem Nitrodibrombenzol Paradibrombenzol resultiren; aus drei anderen Nitrodibrombenzolen wird Meta-, aus 2 anderen Orthodibrombenzol entstehen. Diese Methode der Ortsbestimmung ist nun von Körner an den isomeren Tribrombenzolen mit Sicherheit durchgeführt worden (Gazzetta chimica ital. IV, 305). Auch die Untersuchung der 6 isomeren Nitro- (oder Amido-) Benzoësäuren $C_6H_3\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown (NO_2)_2\end{smallmatrix}$ hat zu denselben Resultaten geführt (Griess. Ber. 5, 192 u. 7, 1223).

Dass in den Orthoverbindungen in der That zwei benachbarte C-Atome des Benzolkerns die Seitengruppen tragen, ergibt sich ferner aus ihrer Befähigung zu vielfachen sog. Condensationen und verschiedenartigen Anhydridbildungen (vergl. die Phenylendiamine, Thioaniline, Cumarine, Indole, Phtalsäureanhydride etc.). Ferner sprechen auch krystallographische Gründe dafür, dass die Metaverbindungen in der Mitte zwischen den Ortho- und Paraverbindungen stehen (v. Zeitschr. f. Kryst. 1879, 171).

Das Sechseckschema des Benzols drückt mithin nicht nur alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate aus, sondern verdeutlicht vielfach auch ihr chemisches und physikalisches Verhalten.

Wenn im Benzol 3 oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind, so muss man zwei Fälle unterscheiden: die substituirenden Gruppen sind gleich oder ungleich. Im ersteren Falle sind von den Triderivaten, wie $C_6H_3(CH_3)_3$, je drei Isomere möglich, mit den Stellungen:

(1, 2, 3,) (1, 2, 4) und (1, 3, 5).

Man bezeichnet dieselben als *benachbarte* (1, 2, 3), *unsymmetrische* (1, 2, 4) und *symmetrische* (1, 3 5) Triderivate.

Für die Tetraderivate mit 4 gleichen Gruppen $C_6H_2X_4$ existiren (analog den Biderivaten) ebenfalls drei isomere Structurfälle:

(1, 2, 3, 4)	(1, 2, 4, 5)	und	(1, 2, 3, 5).
benachbart	symmetrisch		unsymmetrisch.

Bei fünf und sechs gleichen Gruppen ist nur je eine Modification möglich; es giebt nur ein Pentachlorbenzol C_6HCl_5, nur ein Hexachlorbenzol C_6H_6.

Sind die substituirenden Gruppen ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomeren weit grösser; man kann dieselben leicht aus dem Sechseckschema ableiten. So entsprechen der Dinitrobenzoësäure $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$ 6 isomere Modificationen:

(1, 2, 3) (1, 2, 4) (1, 2, 5) (1, 2, 6) (1, 3, 4) (1, 3, 5)

wo der Ort 1 durch die Carboxylgruppe vertreten ist.

Bildung der Benzolderivate. Die Benzolverbindungen können nur ausnahmsweise durch synthetische Reactionen aus Methanderivaten erhalten werden. Da sie in der Hitze meist sehr beständig sind (namentlich die Kohlenwasserstoffe und Aniline), so entstehen sie häufig beim Glühen der Methanderivate. So bildet sich beim Erhitzen von Acetylen in der Rothgluth Benzol und andere Kohlenwasserstoffe:

$$3C_2H_2 = C_6H_6.$$

In ähnlicher Weise entsteht aus Allylen $CH_3.C{:}CH$ beim Destilliren der Lösung in Schwefelsäure symm. Trimethylbenzol (Mesitylen):

$$3CH{:}C.CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3.$$

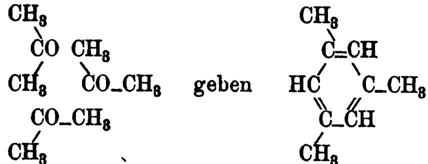
Noch leichter findet die Polymerisation des Crotonylens $CH_3.C{:}C.CH_3$ (S. 74) statt, indem es schon beim Schütteln mit Schwefelsäure in Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18}$ umgewandelt wird (Ber. **14**, 2073):

$$3CH_3.C{:}C.CH_3 = C_6(CH_3)_6.$$

Ferner wird aus Divalerylen $C_{10}H_{16}$ (aus Valerylen C_5H_8) durch Zersetzen des Bromides mit Alkalien und Erhitzen mit Schwefelsäure Mesitylen und Cymol (Methylpropylbenzol) gebildet.

Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von Benzolverbindungen aus Ketonen, indem hierbei wahrscheinlich die Condensation in ähnlicher Weise stattfindet, wie bei der Bildung von Crotonaldehyd aus Aldehyd (s. S. 191) und von Mesityloxyd mit Aceton (v. S. 204). So entsteht aus Aceton beim Destilliren mit Schwefelsäure in reichlicher Menge symm. Trimethylbenzol (Mesitylen):

$$3CO(CH_3)_2 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3H_2O$$ oder



3 Mol. Aceton 1 Mol. Mesitylen.

In derselben Weise entsteht aus Methylaethylketon $CH_3.CO.C_2H_5$ symm. Triaethylbenzol $C_6H_3(C_2H_5)_3$, aus Methylpropylketon $CH_3.CO.C_3H_7$ Tripropylbenzol $C_6H_3(C_3H_7)_3$, aus Methylphenylketon $CH_3.CO.C_6H_5$ Triphenylbenzol $C_6H_3(C_6H_5)_3$.

Auch beim Erhitzen von Phoron mit Schwefelsäure wird Mesitylen (neben Aceton) gebildet, während durch P_2O_5 oder $ZnCl_2$ Pseudocumol entsteht.

Auf einer ähnlichen Ketoncondensation beruht die Bildung von Uvitinsäure $C_9H_8O_4$ beim Kochen von Pyrotraubensäure mit Baryt:

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{3CH_3.CO.CO_2H} \quad \text{bilden} \quad \underset{\text{Uvitinsäure}}{C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2}$$

ferner von Oxyuvitinsäure $C_6H_2(CH_3)\begin{cases}OH\\(CO_2H)_2\end{cases}$ bei der Einwirkung von Natriumacetessigsäureester auf Chloroform (s. Ann. 222, 258).

Aus Succinylbernsteinsäureester (S. 280) entstehen beim Erhitzen mit Alkalien Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ und Hydrochinondicarbonsäure $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$.

Ferner entsteht aus Hexyljodid $C_6H_{13}J$ durch Erhitzen mit Chlorjod C_6Cl_6, durch Erhitzen mit Brom schon bei 200° Perbrombenzol C_6Br_6. Tetrabrom-methan CBr_4 bildet beim Erhitzen auf 300° unter Entwickelung von Brom ebenfalls C_6Br_6.

Bemerkenswerth ist ferner die Bildung von Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6$ durch Oxydation von reiner Kohle.

Additionsproducte. Manche Benzolderivate sind befähigt direct 2, 4 und 6 Atome Chlor, Brom, Wasserstoff etc. zu binden, indem hierbei wahrscheinlich die 3 zweiwerthigen Bindungen der Kohlenstoffatome (ähnlich wie bei den Aethylenen) in einwerthige Bindungen übergeführt werden:

$$C_6H_6.Cl_2 \quad C_6H_6.Cl_4 \quad C_6H_6.Cl_6.$$

Die so entstehenden Additionsproducte enthalten noch die ringförmig geschlossene Benzolkette und sind die Grenzverbindungen C_6X_{12} nicht weiter befähigt Affinitäten zu binden, wodurch, unter Sprengung des Benzolringes, Hexanderivate

C_6X_{14} entstehen würden. Sie sind daher wahre Benzolderivate und werden leicht wieder in normale Benzolderivate C_6X_6 übergeführt (v. S. 533 u. 544). Eine Sprengung des geschlossenen Benzolringes findet nur bei sehr energischen Reactionen statt, wobei meist mehrere Spaltungsproducte wie CO_2 und Essigsäure, gebildet werden.

Besonders bemerkenswerth ist die durch salpetrige Säure bewirkte Spaltung von Protocatechusäure, Pyrocatechin und ähnlichen Körpern, wobei Tetraoxybernsteinsäure (S. 484) gebildet wird; ferner die Spaltung von Benzol durch Chlorsäure in Trichloracetylacrylsäure und Maleïnsäure (Ann. **223**, 170).

Kohlenwasserstoffe. C_nH_{2n-6}.

Die Homologen des Benzols entstehen durch Ersetzung vom Wasserstoff im Benzol durch Alkyle:

	C_6H_6	$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_2(CH_3)_4$
	Benzol	Toluol	Xylole	Trimethylbenzole	Durol.
Siedep.	80,5°	110°	137—140°	163—166°	190°

$C_6H_5.C_2H_5$	$C_6H_5.C_3H_7$	$C_6H_5.C_3H_7$	$C_6H_5.C_4H_9$
Aethylbenzol	Propylbenzol	Isopropylbenzol	Isobutylbenzol.
134°	157°	151°	163°

Durch den Eintritt einer Methylgruppe in den Benzolkern wird der Siedepunkt um etwa 29—26° erhöht; der Eintritt in die Seitenkette bewirkt eine Erhöhung von etwa 23—19°. Die Ortsisomeren Körper (S. 523) haben gewöhnlich sehr nahe liegende Siedepunkte; die Orthoderivate sieden meist um etwa 5°, die Metaderivate um 1° höher als die Paraderivate.

Bildungsweisen. Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Benzolkohlenwasserstoffe sind folgende:

1) Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge bromirter Benzolkohlenwasserstoffe mit Bromiden oder Jodiden der Alkyle in ätherischer Lösung (v. S. 54):

$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$$

$$C_6H_4Br.C_2H_5 + C_2H_5J + 2Na = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5} + NaJ + NaBr \text{ etc.}$$

Zur Ausführung dieser Synthesen mengt man das Bromid mit dem Alkyljodide und mit Aether (Wasser- und Alhohol-frei), fügt metallisches Natrium in dünnen Scheiben hinzu, lässt einige

Zeit stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler; einige Tropfen Essigester befördern zuweilen die Reaction. Die Para- und Orthoderivate, wie $C_6H_4Br.CH_3$ und $C_6H_4Br_2$, reagiren meist leicht; bei den schwieriger angreifbaren Metaderivaten nimmt man an Stelle der Alkyljodide die Bromide, oder man wendet jodirte Benzole an.

2) **Einwirkung der Alkylhaloide auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Zinkchlorid oder Eisenchlorid) — Friedel und Crafts.**

Es entstehen hierbei wahrscheinlich zuerst metallorganische Verbindungen, wie $C_6H_5.Al_2Cl_5$, die dann auf die Alkylhaloide einwirken:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5.CH_3 + HCl$$
$$C_6H_6 + 2CH_3Cl = C_6H_4(CH_3)_2 + 2HCl \text{ etc.}$$

Es gelingt so selbst Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ darzustellen. In ähnlicher Weise reagiren mit den Benzolkohlenwasserstoffen sehr verschiedenartige Halogenverbindungen, wie Chloroform (s. Diphenylmethan) und die Säurechloride (s. Ketone).

Zur Ausführung dieser Synthesen fügt man zu dem Benzol $AlCl_3$ ($^1/_5$—$^1/_3$ Th.) und leitet unter Erwärmen CH_3Cl oder C_2H_5Cl ein; oder man fügt zu dem Gemenge des Benzolkörpers mit dem Chloride oder Bromide $AlCl_3$ und erwärmt bis die HCl-Entwickelung nahezu beendet (Ber. **16**, 1745). Das Produkt wird dann mit Wasser und Sodalösung erwärmt, und das abgeschiedene Oel destillirt. Ueber die Methylirung der homologen Benzole s. Ber. **14**, 2624. Die Einwirkung von $AlCl_3$ ist sehr complicirt, verläuft häufig in anderer Richtung, und finden dabei zugleich Spaltungen statt (Ber. **15**, 1451, **16**, 169). Eine Zusammenstellung aller mittelst $AlCl_3$ ausgeführten Synthesen s. Ann. Chim. Phys. (6) I, 449.

Eine ähnliche Alkylirung des Benzolkerns findet statt, wenn man die HCl-Salze der alkylirten Aniline für sich, oder der Aniline mit Methylalkohol auf 250—300° erhitzt, wobei schliesslich die Amidgruppe eliminirt wird (v. Ber. **13**, 1729); ferner beim Erhitzen der Aniline mit Fettalkoholen und Zinkchlorid auf 250° (Ber. **16**, 105):

$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_5.OH = C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen aus Phenol $C_6H_5.OH$ beim Erhitzen mit Fettalkoholen und $ZnCl_2$ homologe Phenole (s. diese). Bemerkenswerth ist ferner die leichte Bildung von Isobutylbenzol, beim Erhitzen von Benzol und Isobutylalkohol mit $ZnCl_2$.

3) **Trockene Destillation eines Gemenges der aromatischen Säuren mit Kalk oder Natronkalk** (v. S. 53); zur Beförderung der Wärmeleitung fügt man Eisenfeile hinzu. Hierbei

werden unter Abspaltung aller Carboxyle die Stammkohlenwasserstoffe abgeschieden:

$$C_6H_5.CO_2H = C_6H_6 + CO_2$$
$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2CO_2$$
$$C_6H_4(CH_3).CO_2H = C_6H_5.CH_3 + CO_2.$$

4) Erhitzen von sauerstoffhaltigen Derivaten, wie von Phenolen und Ketonen, mit Zinkstaub oder HJ-Säure und Phosphor; es ist bemerkenswerth, dass hierbei z. B. Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$ leicht, dagegen Diphenylaether $C_6H_5.O.C_6H_5$ nicht reducirt wird.

5) Die synthetischen Bildungsweisen von Benzolen aus Fettkörpern, namentlich Acetylenen und Ketonen, sind S. 528 erwähnt worden.

6) Trockene Destillation verschiedenartiger nicht flüchtiger Kohlenstoffverbindungen, wie Holz, Harze, bituminöse Schiefer und besonders Steinkohle. Auch flüchtige Methanderivate (wie CH_4, Alkohol, Aether) bilden beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren unter Entwickelung von Wasserstoff: Acetylen, Benzol und seine Homologen, Styrol C_8H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$, Anthracen und andere. In gleicher Weise verhalten sich Petroleum und Braunkohlentheer, welche Aethankohlenwasserstoffe enthalten.

Als Haupt- und fast ausschliessliches Material zur Gewinnung der Benzolkohlenwasserstoffe dient der Steinkohlentheer, welcher bei der Gasfabrikation in grosser Menge gewonnen wird. Durch Destillation scheidet man den Theer in leichtes und schweres Steinkohlentheeröl. Ersteres, von etwa 60—180° siedend, enthält hauptsächlich Benzol, Toluol, Xylole und Trimethylbenzole; in Betreff ihrer Natur und Bildung s. Ber. 10, 854, 11, 1213. Zur Abscheidung dieser Kohlenwasserstoffe schüttelt man das leichte Oel mit etwas Schwefelsäure und dann Kalilauge, wäscht, trocknet und fractionirt über Natrium. Das schwere Steinkohlentheeröl, welches von 160—220° siedet und in Wasser untersinkt, besteht hauptsächlich aus Phenol, Kresol, Anilin und Naphtalin. Der höchst siedende Theil des Theeröls enthält die festen Kohlenwasserstoffe: Naphtalin $C_{10}H_8$, Acenaphten $C_{12}H_{10}$, Anthracen und Phenanthren $C_{14}H_{10}$, Pyren $C_{16}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$ und andere. Natürlich gebildet finden sich

einige Benzolkohlenwasserstoffe in geringer Menge in einigen Naphtaarten (s. S. 61) (über ihren Nachweis mittelst Brom und $AlBr_3$ s. Ber. **16**, 2295); ferner in verschiedenen aetherischen Oelen (zugleich mit Aldehyden, Alkoholen und Säuren).

Durch Destillation von Campher mit Zinkchlorid oder Schwefelphosphor entstehen neben Phenolen Benzol und seine Homologen (s. Cymol, S. 540).

Eigenschaften. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind flüchtige Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und Aether lösen; einige, welche nur Methylgruppen enthalten, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. In conc. Schwefelsäure lösen sie sich beim Erwärmen zu Sulfosäuren (wie $C_6H_5.SO_3H$), aus welchen durch trockene Destillation oder durch Erhitzen mit conc. HCl-Säure auf 150—180° wieder die Kohlenwasserstoffe regenerirt werden; am besten destillirt man die Ammoniumsalze der Sulfosäuren oder das Gemenge der Bleisalze mit Chlorammonium (Ber. **16**, 1468). Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der Benzole von den Grenzkohlenwasserstoffen, sowie zu ihrer Reindarstellung. In conc. Salpetersäure lösen sich die Benzole zu Nitrokörpern.

Durch Oxydation mittelst Salpetersäure, Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium werden die Seitenketten der Benzolhomologen in CO_2H-Gruppen übergeführt, wodurch Säuren gebildet werden (v. aromatische Säuren). Das Benzol wird durch energische Oxydation zu CO_2 verbrannt; in sehr geringer Menge entstehen hierbei Benzoësäure und Phtalsäure.

Mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 bilden die homologen Benzole Verbindungen, aus denen durch Wasser aromatische Aldehyde (s. diese) gebildet werden.

Beim Erhitzen mit conc. HJ-Säure oder mit Jodphosphonium PH_4J auf etwa 300° bilden die Benzolkohlenwasserstoffe Wasserstoffadditionsproducte (S. 529); und zwar entsteht mit PH_4J aus Toluol das Dihydrür $C_7H_8.H_2$, aus Isoxylol das Tetrahydrür $C_8H_{10}.H_4$ aus Mesitylen das Hexahydrür $C_9H_{12}.H_6$, während mit viel HJ-Säure aus allen Benzolen schliesslich die Hexahydrüre C_nH_{2n} gebildet werden. Diese Hexahydrüre bilden den Hauptbestandtheil des Kaukasischen Petroleums (s. S. 61). Durch Oxydationsmittel werden die addirten Wasserstoffatome häufig leicht wieder ab-

gespalten, oder es findet eine vollständige Verbrennung der Hydrüre statt. In rauchender Salpetersäure lösen sie sich zu Nitroverbindungen der normalen Benzole C_nH_{2n-6}.

---

1) **Benzol** C_6H_6, im Steinkohlentheer enthalten, entsteht durch trockene Destillation aller nur CO_2H-Seitengruppen enthaltenden Benzolcarbonsäuren (s. S. 532).

Zur Gewinnung des Benzols trennt man aus dem gereinigten Steinkohlentheeröl die bei 80—85 ^{0} siedende Fraction ab, lässt sie in einer Kältemischung gefrieren und presst das feste Benzol in der Kälte ab. Um ganz reines Benzol zu erhalten, destillirt man ein Gemenge von Benzoësäure (1 Th.) mit CaO (3 Th.).

Das gewöhnliche Steinkohlentheerbenzol, auch das gereinigte, enthält stets Thiophen C_4H_4S und giebt daher die Indopheninreaction (s. S. 512). Mit Natrium erhitzt giebt es die Na_2S-Reaction. Durch conc. Schwefelsäure wird es gebräunt, durch N_2O_3-haltige Schwefelsäure violett gefärbt (Ber. **16**, 1473).

Das Benzol ist eine bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,899 bei 0^0 (0,8799 bei 20^0). Es erstarrt gegen 0^0, schmilzt bei + 6^0 und siedet bei 80,5^0. Brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich mit absol. Alkohol und Aether und löst sehr leicht Harze und Fette, wie auch Schwefel, Jod und Phosphor.

Benzolhexahydrür $C_6H_6.H_6$ (s. oben) siedet bei 69^0; sp. Gew. 0,76 bei 0^0.

2) **Toluol** $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$, aus dem Steinkohlentheeröl, entsteht bei der trockenen Destillation von Tolubalsam und vieler Harze. Synthetisch wird es erhalten durch Einwirkung von Natrium auf C_6H_5Br und CH_3J; ferner durch Destillation von Toluylsäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ mit Kalk. Es ist dem Benzol sehr ähnlich, siedet bei 110,3^0 und hat das sp. Gew. 0,882 bei 0^0 (0,8656 bei 20^0). Erstarrt noch nicht bei —28^0. Mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure oxydirt, bildet es Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$; mit Chromylchlorid entsteht Benzaldehyd.

Das gew., nicht völlig gereinigte Toluol enthält etwas Thiotolen und giebt daher die Anthrachinonreaction (s. S. 514).

Toluoldihydrür $C_7H_8.H_2$ siedet bei 185 — 108^0. **Toluolhexahydrür** $C_7H_8.H_6$ siedet bei 97^0; sp. Gew. 0.772 bei 0^0.

3) Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}:

$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5.C_2H_5$
3 Isomere	1 Modific.

Die 3 Dimethylbenzole $C_6H_4(CH_3)_2$ oder Methyltoluole (Ortho- Meta- und Para) werden **Xylole** genannt und finden sich im Steinkohlentheeröl. Beim Einleiten von CH_3Cl in ein Gemenge von Benzol oder Toluol mit $AlCl_3$ (S. 531) entsteht Orthoxylol neben wenig Paraxylol (Ber. **14**, 2627).

Der bei 136—141° siedende Antheil des Steinkohlentheeröls enthält, neben Aethanen (bis zu 10 %), wechselnde Mengen von Metaxylol (bis 85 %), Paraxylol (bis 20 %) und Orthoxylol (bis 20 %). Beim Kochen des Gemenges mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. NO_3H mit 3 Th. Wasser) werden Ortho- und Paraxylol zu den entsprechenden Toluylsäuren $C_6H_4(CH_3).CO_2H$ oxydirt, während Metaxylol und die Aethane unverändert bleiben. Schüttelt man das rohe Xylol mit gew. Schwefelsäure, so lösen sich Ortho- und Metaxylol zu Sulfosäuren; das Natriumsalz der Orthoxylolsulfosäure ist in Wasser schwer löslich. Paraxylol löst sich nur in rauchender Schwefelsäure. Beim Destilliren von Rohxylol mit Wasserdampf geht Paraxylol zuerst über (Ber. **10**, 1013, **14**, 2625, **17**, 444).

Orthoxylol (1, 2) entsteht aus Orthobromtoluol mit CH_3J und Natrium und wird aus Toluol mittelst CH_3Cl und $AlCl_3$ gewonnen (Ber. **14**, 2628). Es siedet bei 142—143 (i. D.). Durch verdünnte Salpetersäure wird es zu o-Toluylsäure $C_6H_4(CH_3).CO_2H$ oxydirt, durch Chromsäuremischung wird es zu CO_2 verbrannt; durch Kaliumpermanganat entstehen o-Toluylsäure und Phtalsäure.

Durch ein Gemenge von NO_3H und SO_4H_2 wird das Orthoxylol nur bei andauerndem Erhitzen (6—8) Stunden nitrirt. Durch Bromiren bei 150° entsteht o-Xylylenbromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$, das bei 93° schmilzt (Ber. **17**, 123). o-Xylylenchlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ ist aus Phtalylalkohol erhalten worden.

Metaxylol oder **Isoxylol** (1, 3) wird aus Steinkohlentheeröl gewonnen und entsteht aus dem Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 5) durch Vermittelung der Mesitylensäure $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\(CH_3)_2\end{cases}$ beim Erhitzen derselben mit Kalk. Aus Metabromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$ konnte es nicht erhalten werden, wohl aber in geringer Menge aus Metajodtoluol. Es siedet bei 137°; sp. Gew. 0,878 bei 0°. Durch verdünnte Salpetersäure wird es erst bei 130° oxydirt; durch Chromsäuremischung wird es schwerer angegriffen als Paraxylol und giebt Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$. Beim Erhitzen mit HJ oder PH_4J entstehen die Hydrüre: $C_8H_{10}.H_4$ und $C_8H_{10}.H_6$; letzteres siedet bei 118° und giebt mit Salpeter-Schwefelsäure Trinitroisoxylol.

Durch Chloriren von Metaxylol in der Siedehitze entsteht m-Tolylchlorid $C_6H_4(CH_3).CH_2Cl$, das bei 195° siedet.

Beim Erwärmen von Metaxylol mit rauchender NO_3H entsteht

ein Dinitroproduct, das bei 93° schmilzt. Durch Einwirkung von SO_4H_2 und NO_3H entsteht ein Trinitroproduct $C_6H(NO_2)_3.(CH_3)_2$, das bei 176° schmilzt. Durch Reduction dieser Nitroproducte erhält man charakteristische Amidoproducte. Durch kalte rauchende NO_3H entsteht die Mononitroverbindung, welche bei +2° schmilzt und bei 237—239° siedet.

Paraxylol (1, 4) entsteht auch durch Destillation von Campher mit $ZnCl_2$ und wird rein erhalten durch Einwirkung von Natrium und CH_3J auf Parabromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$ oder leichter auf Paradibrombenzol $C_6H_4Br_2$ (Ber. 10, 1356). Siedet bei 136—137; spec. Gew. 0,862 bei 19°. Das reine Paraxylol erstarrt in der Kälte zu monoklinen Prismen, die bei 15° schmelzen. Durch verdünnte Salpetersäure wird es zuerst zu Paratoluylsäure, dann zu Terephtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt. Chromsäure bildet direct Terephtalsäure. Rauchende Salpetersäure bildet zwei isomere Dinitroparaxylole $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$: das eine schmilzt bei 93°, das andere, in Alkohol schwerer lösliche, bei 123,5°. Durch $NO_3H + SO_4H_2$ entsteht ein Trinitroderivat $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$, das bei 137° schmilzt. Durch Reduction der Nitroderivate entstehen wenig charakteristische Amidoderivate. Paraxylol löst sich nur in rauchender Schwefelsäure; seine Sulfosäure bildet grosse Krystalle und ist schwer löslich.

Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Natrium auf C_6H_5Br und C_2H_5Br, von HJ-Säure auf Styrol $C_6H_5.C_2H_3$ und wird am besten durch Einwirkung von C_2H_5Cl und $AlCl_3$ auf Benzol gewonnen. Es siedet bei 134°; spec. Gew. 0,866 bei 22°. Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäure wird es zu Benzoësäure oxydirt; durch CrO_2Cl_2 entsteht Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$. Durch rauchende Salpetersäure entstehen 2 flüssige Mononitroproducte $C_6H_4(NO_2).C_2H_5$ (1, 2) und (1, 4); ersteres siedet bei 227°, letzteres bei 245°.

Durch Einwirkung von Chlor in der Wärme entsteht α-Chloraethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$*). Brom bildet in der Wärme β-Bromaethylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_3$, welches auch aus Phenylmethylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ mit HBr erhalten wird. Beide Körper sind Flüssigkeiten, die sich beim Destilliren theilweise in HCl und Styrol zersetzen. Die α-Verbindung giebt mit Cyankalium ein Cyanid und dann Hydrozimmtsäure. Die β-Verbindung reagirt weder mit CNK noch mit Natrium und CO_2; mit Benzol und Zinkstaub bildet sie Diphenylaethan $(C_6H_5)_2CH.CH_3$. Durch Addition von HBr zu Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$ scheint α-Bromaethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2Br$ zu entstehen (Ber. 15, 1983).

---

*) Die Derivate, in welchen die Halogenatome mit dem *ersten substituirbaren* C-Atom (der Seitenkette) gebunden sind, werden als α-Derivate bezeichnet (v. S. 222) (s. Ber. 17, 960).

α-Dichloraethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$, aus Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit PCl_5, ist eine wenig beständig dicke Flüssigkeit, und giebt mit alkoh. Kali α-Chlorstyrol (Ber. 17, 982). β-Dichloraethylbenzol $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ entsteht aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$. αβ-Dichloraethylbenzol $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$ Styrolchlorid, aus Styrol und Chlor, giebt mit alkoh. Kali α-Chlorstyrol.

4) Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$	$C_6H_5.C_3H_7$
Trimethylbenzole 3 Isomere	Methylaethylbenzole 3 Isomere	Propylbenzole 2 Isomere.

1. Trimethylbenzole.

1) **Mesitylen**, symmetrisches Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 5) findet sich im Steinkohlentheeröl und entsteht durch Destillation von Aceton oder Allylen mit Schwefelsäure; ferner auch aus Phoron (S. 529).

Zur Darstellung destillirt man aus einer Retorte ein Gemenge von Aceton (1 Vol.) mit SO_4H_2 (1 Vol.), die mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt ist, unter Zusatz von Sand. Das Destillat besteht aus zwei Schichten; die obere ölige Schicht wird abgehoben, mit Sodalösung gewaschen und fractionirt.

Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 163° siedet. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure werden successive die Methylgruppen oxydirt und es entstehen Mesitylsäure, Mesidinsäure (Uvitinsäure) u. Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ (1, 3, 5). Durch Chromsäuremischung wird das Mesitylen zerstört unter Bildung von Essigsäure. Beim Erhitzen mit PH_4J auf 280° entsteht $C_9H_{12}.H_6$, das bei 138° siedet und bei der Oxydation dieselben Produkte bildet wie Mesitylen.

Nitromesitylen $C_9H_{11}(NO_2)$, durch Nitrirung von Mesitylen in Eisessig, schmilzt bei 44°. Dinitromesitylen schmilzt bei 86°. Die Trinitroverbindung, durch Eintragen von Mesitylen in die kalte Mischung von NO_3H und SO_4H_2 erhalten, krystallisirt aus Benzol in grossen farblosen Nadeln, ist in heissem Alkohol und Aether schwer löslich und schmilzt bei 232°.

$C_6H_2Cl(CH_3)_3$ siedet bei 205°. $C_6HCl_2(CH_3)_3$ schmilzt bei 59° und siedet gegen 244°. $C_6Cl_3(CH_3)_3$ schmilzt bei 204°.

$C_6H_2Br(CH_3)_3$ erstarrt unter 0°, siedet bei 225°. $C_6HBr_2(CH_3)_3$ schmilzt bei 60°, $C_6Br_3(CH_3)_3$ bei 224°.

Isomerien unter diesen Substitutionsproducten sind der symmetrischen Structur des Mesitylens wegen nicht möglich (Ann. 179, 163).

2) **Pseudocumol** $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 4), unsymm. Trimethylbenzol, findet sich neben Mesitylen im Steinkohlentheeröl (bei 162—168° siedend) in annähernd gleicher Menge, kann aber nicht mittelst fractionirter Destillation abgetrennt werden.

Zur Trennung des Pseudocumols von Mesitylen löst man das Gemenge in conc. Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser: die schwer lösliche Cumolsulfosäure scheidet sich als Krystallbrei aus, während die Mesitylensulfosäure gelöst bleibt (Ber. 9, 258). Durch Erhitzen der Sulfosäuren mit HCl-Säure auf 175° (v. S. 533) erhält man die Kohlenwasserstoffe.

Synthetisch entsteht es durch Einwirkung von Natrium und CH_3J auf Brom-paraxylol (1, 4) und Brom-metaxylol (1, 3) — daher die Structur (1, 3, 4). In geringer Menge wird es durch Erhitzen von Phoron mit P_2O_5 oder $ZnCl_2$ erhalten. Das Pseudocumol siedet bei 166°. Durch Salpetersäure wird es zu Xylylsäure und sog. Paraxylylsäure und dann zu Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ oxydirt (s. diese).

Durch NO_3H und SO_4H_2 entsteht die Trinitroverbindung $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$, die, in Alkohol schwer löslich, aus Benzol in dicken, bei 185° schmelzenden Prismen krystallisirt. Fügt man allmählich Brom zu kaltem Pseudocumol, so bildet sich zuerst ein krystallinisches Monobromid (bei 73° schmelzend); bei weiterem Zusatz wird die Masse flüssig und erstarrt wieder zu dem Tribromid $C_6Br_3(CH_3)_3$, das bei 224° schmilzt.

Giesst man das aus Steinkohlentheeröl erhaltene rohe Cumol (gegen 163—168° siedend) in ein Gemenge von rauchender NO_3H und SO_4H_2, so resultirt eine krystallinische Masse, welche 3 Trinitrocumole enthält. Beim Krystallisiren aus Benzol scheidet sich zuerst das Mesitylen-derivat in langen Nadeln, dann das Pseudocumol-derivat in dicken Prismen aus.

3) Hemimellithol $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 2, 3), benachb. Trimethylbenzol, entsteht aus der α-Isodurylsäure $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ und siedet bei 168—170°; im Steinkohlentheer ist es nicht enthalten.

2. **Aethyltoluole** $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$. Die (1, 4)-Verbindung, aus Parabromtoluol, siedet bei 161—162°, giebt bei der Oxydation Paratoluylsäure und Terephtalsäure. Das (1, 3)-Aethyltoluol, aus Metabromtoluol, siedet gegen 150°; sp. Gew. 0,869 bei 20°. Giebt durch Oxydation Isophtalsäure.

3. **Propylbenzole** $C_6H_5.C_3H_7$. *Normalpropyl-benzol*, aus C_6H_5Br, Propyljodid oder -bromid und Natrium, ferner aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mittelst Zinkaethyl erhalten, siedet bei 157°; spec. Gew. 0,881 bei 0°. Durch Bromiren in der Kälte entsteht aus ihm p-Brompropylbenzol $C_6H_4Br.C_3H_7$, das bei 220° siedet

und mit Natrium und CO_2 normale Cuminsäure giebt (Ber. **15**, 698). Durch Bromiren in der Hitze entsteht $\beta\gamma$-Dibrompropylbenzol $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ (Ber. **17**, 709). Mit Chromylchlorid giebt Propylbenzol Phenylpropionaldehyd $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$.

Isopropylbenzol $C_6H_5.C_3H_7$, **Cumol** genannt, wird erhalten durch Destillation von Cuminsäure mit Kalk und durch Einwirkung von $AlBr_3$ auf ein Gemenge von Benzol mit Isopropylbromid oder Normalpropylbromid; in letzterem Falle findet eine Umlagerung der Normalpropylgruppe statt (s. S. 80). Das Cumol siedet bei 153°; sp. Gew. 0,879 bei 0°. Parabromcumol $C_6H_4Br.C_3H_7$ giebt mit Natrium und CO_2 gew. Cuminsäure $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$.

Beide Propylbenzole werden durch Salpetersäure oder Chromsäuremischung zu Benzoësäure oxydirt.

---

4. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$:

$C_6H_2(CH_3)_4$	$C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\end{cases}$	$C_6H_5.C_4H_9$
3 Isomere	6 Isomere	3 Isomere	6 Isomere	4 Isomere.

1. **Tetramethylbenzole** $C_6H_2(CH_3)_4$. Das symmetr. **Durol** (1, 2, 4, 5) entsteht aus Brompseudocumol $C_6H_2Br(CH_3)_3$ und aus Dibromisoxylol $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$ mit CH_3J und Na, ferner aus Toluol mit CH_3Cl und $AlCl_3$ (Ann. **216**, 200). Es ist krystallinisch, von campherähnlichem Geruch, schmilzt bei 79—80° und siedet bei 190°. Durch Salpetersäure wird es zu Durylsäure und Cumidinsäure $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$ oxydirt (woraus sich die symm. Constitution des Durols ergiebt, Ber. **11**, 31). Dibromdurol schmilzt bei 199°, Dinitrodurol $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$ bei 205°.

Das unsymm. **Isodurol** (1, 3, 5, CH_3) entsteht aus Brommesitylen mit CH_3J und Na, und aus Mesitylen mittelst CH_3Cl und $AlCl_3$. Es siedet bei 195° und erstarrt nicht in der Kälte. Dibromisodurol schmilzt bei 209°, Dinitroisodurol bei 156°. Durch Oxydation mit Salpetersäure giebt Isodurol 3 Isodurylsäuren $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ (Ber. **15**, 1853).

2. Symm. **Aethyldimethylbenzol** $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{cases}$ (1, 3, 5) entsteht (zugleich mit Methyldiaethylbenzol) durch Destillation eines Gemenges von Dimethylketon und Methylaethylketon mit Schwefelsäure (vgl. S. 529). Es siedet bei 185° und wird durch Salpetersäure zu Mesitylensäure und Uvitinsäure oxydirt. Das zugleich entstehende Methyldiaethylbenzol $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\(C_2H_5)_2\end{cases}$ (1, 3, 5) siedet bei 198—200°.

(1, 2, 4)-**Aethyldimethylbenzol** (Laurol) entsteht durch Erhitzen von Campher mit $ZnCl_2$ oder Jod, siedet bei 189° und giebt mit Salpetersäure oxydirt Paraxylylsäure $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$ (Ber. **16**, 2258).

3. **Diaethylbenzol** $C_6H_4(C_2H_5)_2$ (1, 4), aus p-Bromaethylbenzol oder p-Dibrombenzol siedet bei 181⁰ und wird zu p-Aethylbenzoësäure und Terephtalsäure oxydirt.

4. **Methylpropylbenzole** $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$. Von den 6 möglichen Isomeren werden die mit der normalen Propylgruppe als Cymole, die mit der Isopropylgruppe als Isocymole bezeichnet.

Orthocymol (1, 2), aus Orthobromtoluol und Propyljodid mit Natrium entstehend, siedet bei 181—182⁰.

Metacymol (1, 3) aus Metabromtoluol und Propyljodid, siedet bei 176—177⁰. **Metaisocymol** (1, 3) findet sich im Harzöl und entsteht aus Toluol und Isopropyljodid bei Gegenwart von $AlCl_3$. Es siedet bei 171—175⁰ und wird durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt. Ueber Sulfosäuren s. Ber. **16**, 2748.

Paracymol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ (1, 4), Methylnormalpropylbenzol, gew. **Cymol** genannt, findet sich im römischen Kümmelöl, (von Cuminum Cyminum), neben Cuminaldehyd, und in einigen andern ätherischen Oelen. Es entsteht aus Thymol und Carvacrol

$$C_6H_3(OH)(CH_3)C_3H_7$$

durch Erhitzen mit P_2S_5, oder mittelst PCl_5 und Natriumamalgam; ferner aus Campher $C_{10}H_{16}O$ und einigen Isomeren desselben durch Erhitzen mit P_2S_5 (neben Metaisocymol, Ber. **16**, 791 u. 2259) oder mit P_2O_5 (in reinem Zustande) (mit $ZnCl_2$ erhitzt bildet Campher eine Reihe von Benzolhomologen, aber wie es scheint kein Cymol, Ber. **16**, 624 u. 2255). Aus Terpentinöl und andern Terpenen $C_{10}H_{16}$ entsteht Cymol durch Entziehung von 2H, beim Erhitzen mit SO_4H_2 oder besser mit Jod, oder durch Einwirkung von Alkalien oder Anilin auf das Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$. Bemerkenswerth ist die Bildung von Cymol beim Kochen von Cuminalkohol $C_6H_4(C_3H_7).CH_2OH$ (mit Isopropyl) mit Zinkstaub, wobei eine Umwandlung der Isopropylgruppe stattfindet. Synthetisch entsteht es aus Parabromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$ mit Normalpropyljodid und Natrium.

Zur Darstellung von Cymol mengt man gepulverten Campher mit P_2O_5 (gleiche Theile) und erwärmt zur Vollendung der Reaction. Das gebildete Cymol wird abgegossen, nochmals mit wenig P_2O_5 gekocht und dann über Natrium destillirt (Ann. **172**, 307). Oder man schüttelt römisch Kümmelöl mit der conc. Lösung

von Natriumbisulfit, welches den zugleich im Oele enthaltenen Cuminaldehyd auflöst, trennt das Oel ab und fractionirt es.

Das Cymol ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 175—176⁰ siedet; sp. Gew. 0,8722 bei 0⁰. Es zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum. In conc. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen zu einer Sulfosäure, deren charakteristisches Baryumsalz $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ in glänzenden Blättchen krystallisirt.

Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuremischung wird Cymol zu Paratoluylsäure $C_6H_4(CH_3)CO_2H$ und Terephtalsäure, im Thierorganismus aber oder beim Schütteln mit Natronlauge und Luft eigenthümlicherweise zu gew. Cuminsäure $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$ (mit Isopropyl) oxydirt. Durch Kaliumpermanganat wird aus Cymolsulfosäure dieselbe Oxypropylsulfbenzoësäure $C_6H_3(C_3H_6.OH)\begin{cases}CO_2H\\SO_3H\end{cases}$ gebildet wie aus Paraisocymolsulfosäure (Ber. **14**, 1136).

Paraisocymol (1, 4) konnte nicht aus Parabromtoluol und Isopropyljodid erhalten werden, entsteht aber aus Parabromcumol $C_6H_4Br.C_3H_7$ mit Methyljodid und Natrium. Es riecht ähnlich dem Paracymol und siedet bei 171—172⁰; sp. Gew. 0,870 bei 0⁰.

5. **Butylbenzole** $C_6H_5.C_4H_9$. *Normalbutylbenzol* siedet bei 180⁰, *Isobutylbenzol* siedet bei 167⁰. Sie entstehen aus Brombenzol mittelst der Butylbromide und aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mittelst Propyljodid resp. Isopropyljodid. Isobutylbenzol entsteht auch durch rasches Erhitzen von Benzol mit Isobutylalkohol auf 300⁰ (Ber. **15**, 1425). Das *secund. Butylbenzol* $C_6H_5.CH(CH_3)C_2H_5$ entsteht aus β-Bromaethylbenzol (S. 536) mittelst Zinkaethyl, siedet bei 171⁰. Alle drei Butylbenzole geben durch Oxydation Benzoësäure.

Von höheren Homologen des Benzols seien erwähnt:

Isoamylbenzol $C_6H_5.C_5H_{11}$ siedet bei 193⁰. **Secund. Amylbenzol** $C_6H_5.CH(C_2H_5)_2$, durch Einwirkung von Zinkaethyl auf $C_6H_5.CHCl_2$ erhalten, siedet bei 178⁰.

Symm. Triaethylbenzol $C_6H_3(C_2H_5)_3$ (1, 3, 5) entsteht durch Destillation von Aethylmethylketon $C_2H_5.CO.CH_3$ mit Schwefelsäure (S. 529), siedet gegen 218⁰ und giebt bei der Oxydation mit Chromsäure Trimesinsäure.

Pentamethylbenzol $C_6H(CH_3)_5$, durch Einwirkung von $AlCl_3$ und Methylchlorid auf Benzol oder Toluol entstehend, siedet gegen 230⁰, krystallisirt in der Kälte und löst sich in conc. Schwefelsäure.

Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6 = C_{12}H_{18}$ entsteht neben Pentamethylbenzol; ferner durch Polymerisation von Crotonylen $CH_3.C⋮C.CH_3$ beim Schütteln mit Schwefelsäure (s. S. 528)

und durch Erhitzen von HCl-Xylidin mit Methylalkohol auf 300^0 (S. 531). Es krystallisirt aus Alkohol in Prismen oder Tafeln, schmilzt bei 169^0 und siedet bei 264^0. In Schwefelsäure ist es unlöslich, da es keine Sulfosäure zu bilden vermag. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzolhexacarbonsäure $C_6(CO_2H)_6$ (Mellithsäure) oxydirt.

Dipropylbenzol $C_6H_4(C_3H_7)_2$ (1, 4) aus p-Dibrombenzol und Propyljodid, siedet bei 219^0 und giebt mit verdünnter Salpetersäure oxydirt p-Propylbenzoësäure $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$ (normale Cuminsäure. **Propyl-isopropylbenzol** $C_6H_4(C_3H_7)C_3H_7$, aus Cumylchlorid $C_6H_4\langle{}^{CH_2Cl}_{CH(CH_3)_2}$ und Zinkaethyl, siedet bei 212^0 und giebt mit Salpetersäure oxydirt ebenfalls p-Propylbenzoësäure.

Tetraaethylbenzol $C_6H_2(C_2H_5)_4$ (1, 2, 3, 5), aus Benzol, C_2H_5Br und $AlCl_3$, erhalten, siedet bei 251^0 und giebt durch Oxydation mit MnO_4K Phrenitsäure $C_6H_2(CO_2H)_4$.

Hexaaethylbenzol $C_6(C_2H_5)_6 = C_{18}H_{30}$ krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei 126^0 und siedet bei 292^0 (Ber. **16**, 1747).

Halogenderivate.

Die Benzolkohlenwasserstoffe werden durch Chlor und Brom leichter substituirt als die Grenzkohlenwasserstoffe. Die Substitution findet bei den homologen Benzolen sowohl im Benzolrest als in den Seitengruppen statt:

$$C_6H_3Cl_2.CH_3 \quad C_6H_4Cl.CH_2Cl \quad C_6H_5.CHCl_2.$$

Am Benzolkern sind die Halogenatome sehr fest gebunden, und werden durch Einwirkung von Kalilauge, Silberoxyd, Ammoniak oder Natriumsulfit nicht ausgetauscht. Treten aber noch Nitrogruppen ein, so werden die Halogene reactionsfähiger. Die Halogenatome in den Seitengruppen verhalten sich ganz wie in den Fettkörpern.

Die allgemeinen Bildungsweisen der Halogenproducte sind denen in der Fettreihe ganz ähnlich (vergl. 76).

1) Brom und Chlor zeigen bei der Substitution ein bemerkenswerthes Verhalten. In der Kälte und bei Gegenwart von Jod oder $MoCl_5$ (auch beim Erhitzen) substituiren sie nur den Benzolrest; aus Toluol $C_6H_5.CH_3$ entstehen $C_6H_4Cl.CH_3$, $C_6H_4Br.CH_3$ und weitere Substitutionsproducte (s. Ber. 13, 1216). Dagegen wird beim Einleiten von Chlor oder Bromdämpfen in heisses Toluol (und dessen Homologe)

fast nur die Seitenkette substituirt; es entstehen $C_6H_5.CH_2Cl$, $C_6H_5.CHCl_2$ und $C_6H_5.CCl_3$. Wirkt man abwechselnd in der Wärme und in der Kälte (oder bei Gegenwart von Jod) ein, so kann man alternirend Wasserstoffatome in den Seitenketten oder am Kern substituiren (Beilstein).

Jod wirkt nur ausnahmsweise substituirend ein (vgl. S. 76). Die Einwirkung von Chlor und Brom verlangsamt sich allmählich mit der Zahl der schon eingetretenen Halogenatome. Zur weitern Chlorirung erhitzt man die Substanz mit Phosphorchlorid, Molybdänchlorid oder Chlorjod (Ber. 8, 1296). Bei solchen energischen Chlorirungen werden bei den Benzolhomologen die Seitenketten zuletzt abgespalten. So entsteht aus Toluol, Xylol, Cumol, Cymol etc. zuletzt Perchlorbenzol C_6Cl_6, während die Seitengruppen als CCl_4 abgespalten werden. In gleicher Weise verhalten sich Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und viele andere Benzolkörper (Ber. 16, 2869). Eine gleiche Spaltung findet beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom statt, wobei C_6Br_6 und CBr_4 gebildet werden. Aehnlich, aber leichter (Ber. 16, 2891) wirkt auch Brom mit Al_2Br_6 ein; aus Cymol entstehen $C_6Br_5.CH_3$ und Isopropylbromid.

2) Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Phenole und aromat. Alkohole (S. 521), indem sowohl die im Benzolrest als auch in den Seitenketten befindlichen Hydroxyle durch Halogene ersetzt werden (v. S. 77).

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Cl\end{cases} + POCl_3 + HCl$$

$$C_6H_5.CH_2.OH + PCl_5 = C_6H_5.CH_2Cl + POCl_3 + HCl.$$

3) Ein sehr wichtiges, nur bei den Benzolderivaten anwendbares Verfahren zur Darstellung von Halogenproducten besteht in der Umwandlung der Diazoverbindungen (siehe diese). Durch verschiedenartige Reactionen kann die Diazogruppe durch Chlor, Brom und Jod ersetzt werden. Es dient dies Verfahren, um im Benzolrest Nitro- oder Amidogruppen durch Vermittelung der Diazoverbindungen durch Halogene zu ersetzen:

$C_6H_5.NO_2$	giebt	$C_6H_5.NH_2$,		$C_6H_5.N_2X$	und	$C_6H_5(Cl,Br,J)$.
Nitrobenzol		Amidobenzol		Diazobenzol		Halogenbenzol.

Ferner erhält man Halogenproducte aus substituirten Amidoproducten, indem man die Amidogruppe, durch Vermittelung der Diazoverbindung, durch Wasserstoff ersetzt:

$$C_6H_3Br_2.NH_2 \text{ giebt } C_6H_4Br_2.$$

4) Zerlegung substituirter Säuren beim Erhitzen mit Kalk (vergl. S. 532):

$$C_6H_4Cl.CO_2H = C_6H_5Cl + CO_2.$$
Chlorbenzoësäure Chlorbenzol.

Lässt man überschüssiges Chlor oder Brom auf Benzol oder Chlorbenzole im Sonnenlicht einwirken, so entstehen Additionsproducte (S. 529):

$$C_6H_6.Cl_2 \quad C_6H_6.Cl_4 \quad C_6H_6.Cl_6$$
$$C_6H_5Cl.Cl_2 \quad C_6H_5Cl.Cl_4 \quad C_6H_5Cl.Cl_6 \text{ etc.}$$

Hexachlorbenzol $C_6H_6Cl_6$ entsteht auch beim Einleiten von Chlor in kochendes Benzol; zugleich bilden sich auch Substitutionsproducte. Die Additionsproducte sind fest und nicht unzersetzt flüchtig. Beim Destilliren oder beim Erhitzen mit Alkalien wird die Hälfte des addirten Chlors (oder Broms) als Chlorwasserstoff abgespalten:

$$C_6H_5Cl.Cl_4 = C_6H_3Cl_3 + 2HCl.$$

Durch andauernde Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholischen Lösungen werden die Halogene in den Substitutionsproducten wieder durch Wasserstoff ersetzt; ebenso durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor.

Derivate des Benzols.

Monochlorbenzol C_6H_5Cl, Phenylchlorid (die Gruppe C_6H_5 wird Phenyl genannt), aus Benzol und durch Einwirkung von PCl_5 auf Phenol $C_6H_5.OH$ erhalten, siedet bei 132° und erstarrt bei —40°; sp. Gew. 1,128 bei 0°.

Dichlorbenzole $C_6H_4Cl_2$. Beim Chloriren von Benzol entsteht hauptsächlich festes Para- und nur wenig flüssiges Orthodichlorbenzol.

Paradichlorbenzol (1, 4) bildet monokline Nadeln, schmilzt bei 56° und siedet bei 173°. Es entsteht auch aus Paranitranilin, aus Parachlorphenol und aus Paraphenolsulfosäure mittelst PCl_5. Giebt ein bei 55° schmelzendes Mononitroproduct $C_6H_3Cl_2.NO_2$ (1, 4, NO_2).

Metadichlorbenzol (1, 3) aus Metachloranilin, aus β-Dichloranilin $C_6H_3Cl_2.NH_2$ und aus gew. Dinitrobenzol, ist flüssig und siedet bei 172°. Giebt ein bei 32° schmelzendes Mononitroproduct (1, 3, 4 — NO_2 in 4).

Orthodichlorbenzol (1, 2), aus Benzol und aus Orthochlorphenol, ist flüssig, siedet bei 179° und giebt ein bei 43° schmelzendes Mononitroproduct (1, 2, 4—NO_2 in 4).

Trichlorbenzole $C_6H_3Cl_3$.

Das *gewöhnl.* (*unsymmet.*) Trichlorbenzol (1, 2, 4) entsteht

durch Chloriren von Benzol oder der 3 Dichlorbenzole; ferner aus Benzolhexachlorid und aus α-Dichlorphenol. Schmilzt bei 17° und siedet bei 213°. Giebt ein bei 58° schmelzendes Nitroproduct (1, 2, 4, 5—NO_2 in 5).

Das *symmet.* Trichlorbenzol (1, 3, 5) entsteht aus gew. Trichloranilin und aus $C_6H_5Cl.Cl_4$. Lange Nadeln, die bei 63,5° schmelzen und bei 208° sieden.

Das *benachb.* Trichlorbenzol (1, 2, 3) entsteht aus dem Trichloranilin (1, 2, 3, 4). In Alkohol schwer lösliche Tafeln, die bei 54° schmelzen und bei 218° sieden (Ann. **192**, 228).

Tetrachlorbenzole $C_6H_2Cl_4$.

Das *gewöhnl.* (symmetr.) Tetrachlorbenzol (1, 2, 4, 5) entsteht durch Chloriren von Benzol, ferner aus der Nitroverbindung des gew. Trichlorbenzols (bei 58° schmelzend). Schmilzt bei 138° und siedet bei 243—246°. Giebt beim Kochen mit Salpetersäure Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (O_2 = 1, 4). Das *unsymmet.* Tetrachlorbenzol (1, 3, 4, 5) = (1, 2, 4, 6) entsteht aus gew. Trichloranilin. Nadeln die bei 51° schmelzen und bei 246° sieden.

Das *benachb.* Tetrachlorbenzol (1, 2, 3, 4) entsteht aus benachb. Trichloranilin (aus Metachloranilin); bildet lange Nadeln, schmilzt bei 46° und siedet bei 254° (Ann. **192**, 236).

Pentachlorbenzol C_6HCl_5 ist nur in einer Modification möglich. Es entsteht durch Chloriren, und bildet Nadeln, die bei 86° schmelzen und bei 276° sieden.

Hexachlorbenzol C_6Cl_6 (Chlorkohlenstoff von Julin) entsteht durch Chloriren von Benzol und anderen Benzolkörpern (vergl. S. 543) bei Gegenwart von $SbCl_5$ oder JCl_3, und beim Durchleiten von $CHCl_3$ oder C_2Cl_4 durch glühende Röhren. Schmilzt bei 226° und siedet bei 332°.

Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$, durch Einwirkung von Chlor auf Benzol im Sonnenlicht oder auf siedendes Benzol erhalten, schmilzt bei 157°. Zersetzt sich beim Destilliren in $C_6H_3Cl_3$ + 3HCl.

Monobrombenzol C_6H_5Br, aus Benzol und aus Phenol, ist eine bei 155° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,517 bei 0°.

Dibrombenzole $C_6H_4Br_2$. Beim Bromiren von Benzol (beim Erhitzen) (Ber. **10**, 1354) entsteht hauptsächlich die Para- und nur wenig der Orthoverbindung.

Paradibrombenzol (1, 4), aus Benzol, Parabromphenol und Parabromanilin, schmilzt bei 89° und siedet bei 218°; giebt ein bei 85° schmelzendes Mononitroproduct (1, 4, NO_2). *Metadibrombenzol* (1, 3), aus gew. Dinitrobenzol und aus Dibromanilin, erstarrt nicht bei —20°, siedet bei 219°; giebt zwei Mononitroproducte, eins bei 61° (1, 3, 4—NO_2 in 4) (Hauptproduct), das andere

(1, 3, 2 — NO_2 in 2) bei 82°,5 schmelzend. ***Orthodibrombenzol*** **(1, 2), aus Orthonitranilin und aus Orthonitrobrombenzol, wird unter 0° fest, schmilzt bei —1° und siedet bei 224°. Giebt ein bei 58,6° schmelzendes Nitroproduct (1, 2, 4 — NO_2 in 4).**

Tribrombenzole $C_6H_3Br_3$. Dieselben sind zuerst in umfassender Weise von Körner in ihren Beziehungen zu den drei Dibrombenzolen untersucht und ihrer Structur nach erforscht worden (vgl. S. 527).

Das *gewöhnl. unsymm.* Tribrombenzol (1, 3, 4) wird durch directes Bromiren von Benzol erhalten. Es entsteht aus allen drei Dibrombenzolen, daher (1, 3, 4); ferner aus $C_6H_6Br_6$, aus gew. Dibromphenol und aus gew. Dibromanilin. Schmilzt bei 44°; siedet bei 275°. Das *symmetrische* Tribrombenzol (1, 3, 5), aus Tribromanilin, schmilzt bei 119,5° und siedet gegen 278°.

Das dritte *benachbarte* Tribrombenzol (1, 2, 3) entsteht ähnlich dem entsprechenden Trichlorbenzol und schmilzt bei 87°.

Tetrabrombenzole $C_6H_2Br_4$. Das *gewöhnl.*, durch Bromiren von Benzol und Nitrobenzol entstehend, bildet bei 175° schmelzende Nadeln. Das *unsymmetr.* (1, 3, 5 Br.) entsteht aus gew. Tribromanilin und gew. Tribromphenol, schmilzt bei 97—99° und siedet gegen 329°.

Pentabrombenzol C_6HBr_5, das einzig mögliche, durch Bromiren von Benzol erhalten, schmilzt gegen 240°.

Hexabrombenzol C_6Br_6 entsteht aus Benzol (Toluol, etc. S. 543) durch Erhitzen mit Brom auf 300—400°; ferner durch Erhitzen von CBr_4 auf 300°. In Alkohol und Aether fast unlösliche Nadeln, die über 310° schmelzen.

Benzolhexabromid $C_6H_6Br_6$ entsteht aus Benzol und Brom im Sonnenlicht, ist krystallinisch und zerfällt beim Erhitzen in unsymm. Tribrombenzol und HBr.

Jodbenzol C_6H_5J entsteht durch Erhitzen von Benzol mit Jod und Jodsäure auf 200°, durch Einwirkung von Jodphosphor auf Phenol, ferner aus Anilin mittelst der Diazoverbindung. Farblose Flüssigkeit, die bei 185° siedet; sp. Gew. 1,69.

Dijodbenzole $C_6H_4J_2$: (1, 4) schmilzt bei 129°, siedet gegen 277°; (1, 3) schmilzt bei 40,5° und siedet bei 284°; beide krystallisiren in Blättern. (1, 2) krystallisirt erst in der Kälte.

Trijodbenzol $C_6H_3J_3$ schmilzt bei 76° und sublimirt leicht.

Fluorbenzol C_6H_5Fl ist aus fluorbenzolsaurem Kali erhalten worden. Eine benzolähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 85° siedet (Ber. **17**, Ref. 109). *Fluortoluol* $C_6H_4Fl.CH_3$, in analoger Weise erhalten, riecht nach Bittermandelöl und siedet bei 114°.

Derivate des Toluols.

Chlortoluole $C_6H_4Cl.CH_3$. Beim Chloriren und Bromiren von Toluol (in der Kälte oder bei Gegenwart von Jod, S. 542) entstehen Para- und Orthoproducte in nahezu gleichen Mengen. Erstere sind fest und sieden etwas höher als die flüssigen Orthoproducte. In reinem Zustande erhält man die Halogentoluole aus den Amidotoluolen (Toluidinen), indem man die NH_2-Gruppe mittelst der Diazoverbindung durch Halogene ersetzt: $C_6H_4(NH_2).CH_3$ giebt $C_6H_4X.CH_3$. Beim Erhitzen mit Chromsäuremischung (siehe aromat. Säuren) werden die Para- und Metaderivate (durch Ueberführung der Gruppe CH_3 in CO_2H) zu den entsprechenden substituirten Benzoësäuren oxydirt, während die Orthoderivate nur schwierig angegriffen und vollständig verbrannt werden. Dagegen werden beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, durch Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium, alle 3 Isomere (auch Ortho) zu Säuren oxydirt.

Parachlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ (1, 4) erstarrt bei 0°, schmilzt bei 6,5° und siedet bei 160°. Giebt mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt Parachlorbenzoësäure. *Orthochlortoluol* (1, 2), aus Toluol und Orthotoluidin, ist flüssig und siedet bei 156°; wird durch Chromsäure verbrannt. *Metachlortoluol* (1, 3) ist aus Chlorparatoluidin $C_6H_3Cl(NH_2).CH_3$ durch Ersetzung von NH_2 durch H erhalten worden. Siedet bei 150° und giebt Metachlorbenzoësäure.

Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, α-Chlortoluol, durch Chloriren von kochendem Toluol (S. 542) und aus Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$ erhalten, ist eine Flüssigkeit, die bei 176° siedet. Das Chloratom ist in ihm leicht eines doppelten Austausches fähig. Beim Kochen mit Wasser (30 Th.) wird es in Benzylalkohol übergeführt. Beim Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat entsteht Benzaldehyd, durch Oxydation Benzoësäure.

Erhitzt man Benzylchlorid mit Wasser auf 200°, so entsteht ein Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$, aus dem beim Destilliren Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$, Anthracen $C_{14}H_{10}$ und andere Körper erhalten werden.

Beim Nitriren von $C_6H_5.CH_2Cl$, wie auch von $C_6H_5.CHCl_2$ und $C_6H_5.CCl_3$ entstehen vorherrschend Paranitroproducte neben Orthonitroproducten, welche durch Oxydation die entsprechenden

Nitrobenzoësäuren geben (Ber. **17**, 385 u. 1074). Dagegen werden aus $C_6H_5.CHO$, $C_6H_5.CO.CH_3$, $C_6H_5.CO_2H$ und $C_6H_5.CN$ hauptsächlich Metanitroproducte gebildet.

Dichlortoluole $C_7H_6Cl_2$:

$C_6H_3Cl_2.CH_3$	$C_6H_4Cl.CH_2Cl$	$C_6H_5.CHCl_2$
Dichlortoluole	Chlorbenzylchloride	Benzalchlorid.

Der erste Körper muss in 6 Modificationen existiren; die entsprechenden 6 Dibromtoluole sind alle erhalten worden. Vom zweiten Körper müssen 3 Isomere existiren. während das Benzalchlorid nur in einer Modification möglich ist.

Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (Benzylenchlorid, Chlorobenzol) entsteht beim Chloriren von kochendem Toluol und aus Bittermandelöl $C_6H_5.CHO$ mittelst PCl_5. Eine bei 206° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,295 bei 16°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° bildet es Bittermandelöl.

Trichlortoluole $C_7H_5Cl_3$:

$C_6H_2Cl_3.CH_3$	$C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$	$C_6H_4Cl.CHCl_2$	$C_6H_5.CCl_3$
6 Isomere	6 Isomere	3 Isomere	1 Modificat.

Das durch Chloriren entstehende Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ schmilzt bei 75°, siedet bei 235°. Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ auch aus Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$ durch Einwirkung von PCl_5 erhalten, ist flüssig und siedet bei 213°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° bildet es Benzoësäure.

Pentachlortoluol $C_6Cl_5.CH_3$ schmilzt bei 218° und siedet bei 301°. Beim weiteren Chloriren wird die Methylgruppe substituirt, später aber die Seitengruppe abgespalten, indem Hexachlorbenzol C_6Cl_6 entsteht (vgl. S. 543).

Monobromtoluole $C_6H_4Br.CH_3$.

Parabromtoluol (1, 4) aus Toluol und aus Paratoluidin, schmilzt bei 28,5° und siedet bei 185°; giebt Parabrombenzoësäure. *Metabromtoluol* (1, 3) entsteht durch Bromiren von Acetparatoluidin $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH.C_2H_3O\end{cases}$ und Ersetzen der Amidgruppe durch Wasserstoff, ferner in gleicher Weise aus Acetorthotoluidin. Siedet bei 184° und giebt Metabrombenzoësäure. *Orthobromtoluol* (1, 2), zugleich neben Para beim Bromiren von Toluol entstehend, und aus Orthotoluidin, siedet bei 182—183°: sp. Gew. 1,40 bei 20°. Wird durch Chromsäuremischung allmählich verbrannt; verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Orthobrombenzoësäure.

Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$, durch Bromiren von siedendem Toluol und durch Einwirkung von HBr auf Benzylalkohol entstehend, ist eine stark zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 201° siedet; sp. Gew. 1,438 bei 22°.

Dibromtoluole $C_6H_3Br_2.CH_3$. Alle 6 möglichen Isomeren sind auf verschiedene Weise erhalten worden (Ber. **13**, 970).

Benzalbromid $C_6H_5.CHBr_2$, aus Benzaldehyd, zersetzt sich beim Destilliren.

o-Brombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$, aus o-Bromtoluol, schmilzt bei 30° und bildet mit Natrium Anthracen und Phenanthren; durch Chromsäuremischung wird es nicht oxydirt.

Jodtoluole $C_6H_4J.CH_3$.

Parajodtoluol (1, 4), aus Paratoluidin, krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 35° und siedet bei 211°. Giebt mit Chromsäure Parajodbenzoësäure. *Metajodtoluol* (1, 3), aus flüss. Metatoluidin, ist flüssig und siedet bei 207°; giebt mit Chromsäure oxydirt Metajodbenzoësäure. *Orthojodtoluol* (1, 2), aus Orthotoluidin, ist flüssig und siedet bei 205°. Giebt mit verdünnter Salpetersäure oxydirt Orthojodbenzoësäure.

Benzyljodid $C_6H_5.CH_2J$ entsteht aus Benzylchlorid durch Einwirkung von HJ oder KJ. Schmilzt bei 24° und zersetzt sich beim Destilliren.

Die Halogensubstitutionsproducte der höhern Benzole sind theilweise schon bei den letztern erwähnt worden; die des Aethylbenzol s. S. 536.

Nitroderivate.

Alle Benzolderivate geben bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht Nitroverbindungen (v. S. 92), indem der Benzolrest (nicht aber die Seitenketten) substituirt wird:

$$C_6H_5.CH_3 + NO_3H = C_6H_4(NO_2).CH_3 + H_2O.$$

Zur Darstellung derselben trägt man die Substanz allmählich in conc. oder rauchende Salpetersäure ein, wobei sie sich unter Entwickelung brauner Dämpfe auflösen muss, widrigenfalls man erwärmt. Giesst man dann die Lösung in Wasser, so scheiden sich die in Wasser gew. unlöslichen Nitroproducte aus. Energischer wirkt ein Gemenge von Salpetersäure (1 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.), indem letztere das entstehende Wasser bindet; es entstehen hierbei meist Di- und Trinitroproducte. Eine gemässigtere Nitrirung erzielt man, wenn man die Substanz zuerst in Eisessig löst. Je mehr Alkylgruppen ein Benzolkohlenwasserstoff enthält, um so leichter ist er nitrirbar.

Nitroderivate substituirter Kohlenwasserstoffe entstehen: 1) Durch Nitrirung der Halogenderivate, während umgekehrt bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Nitroderivate beim Erwärmen die Nitrogruppe meist eliminirt wird. 2) Durch Einwirkung von PCl_5 und PBr_5 auf Nitrophenole wie $C_6H_4(NO_2).OH$, wobei die Hydroxylgruppe durch Halogene ersetzt wird. 3) Aus Nitroamidoverbindungen, indem man vermittelst der Diazoverbindungen die Amidogruppe durch Halogene ersetzt. 4) Durch Zersetzung von Nitrosäuren beim Erhitzen mit Kalk (S. 532).

Durch verschiedene reducirende Substanzen werden die Nitrokörper in Amidokörper übergeführt (S. 555). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder alkoholischem Kali entstehen Azoverbindungen. Die Nitroverbindungen sind meist schwach gelblich gefärbt; durch Ammoniak werden sie dunkler gelb gefärbt. Die Mononitrobenzole sieden meist unzersetzt, die Dinitrokörper sind nicht flüchtig.

Derivate des Benzols.

Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$ wird durch Lösen von Benzol in einem Gemenge von gew. Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnen. Eine hellgelbe, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit (unechtes Bittermandelöl, Mirbanöl), vom sp. Gew. 1,20 ^{0} bei 0^0. Erstarrt bei $+3^0$ krystallinisch und siedet bei 205^0.

Dinitrobenzole $C_6H_4(NO_2)_2$. Beim Nitriren von Benzol mit rauchender Salpetersäure bei kurzem Aufkochen entstehen alle drei Dinitrobenzole; beim Krystallisiren aus Alkohol scheidet sich das in grösster Menge gebildete Metaderivat zuerst aus, während o- und p-Dinitrobenzol in Lösung bleiben (Ber. 7, 1372). Ueber die Gewinnung des o-Dinitrobenzols s. Ber. 17, Ref. 20.

Die Orthoverbindung tauscht (ähnlich anderen Orthodinitrobenzolen) beim Kochen mit Natronlauge eine NO_2-Gruppe gegen OH aus, unter Bildung von o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2).OH$. Ebenso geben die Orthodinitrokörper beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (und mit Anilinen) o-Nitraniline wie $C_6H_4(NO_2).NH_2$. Die Metadinitrobenzole werden beim Erwärmen mit Ferridcyankalium und Natronlauge zu Dinitrophenolen oxydirt; mit Anilin vereinigen sie sich zu molecularen Verbindungen. m- und p-Dinitro-

benzol vereinigen sich auch mit Benzolen, mit Naphtalin etc. (Ber. **16**, 234).

Gewöhnl. Meta-dinitrobenzol (1, 3) entsteht auch aus gewöhnl. Dinitrotoluol (1, 2, 4, CH_3 in 1) und aus α- und β-Dinitranilin, und wurde früher para genannt. Krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind; schmilzt bei 89,9°. Giebt durch Reduction (1, 3)-Nitranilin und (1, 3)-Phenylendiamin (bei 63° schmelzend). Beim Erwärmen mit Ferridcyankalium und Natronlauge bildet es α- und β-Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2.OH$. Durch Erhitzen von m-Dinitrobenzol mit alkoholischem Cyankalium wird eine Nitrogruppe verdrängt, unter Bildung von $C_6H_3(NO_2)(O.C_2H_5).CN$, das mit alkoh. Kali erhitzt Dioxyaethylbenzonitril $C_6H_3(O.C_2H_5)_2.CN$ bildet, welches beim Schmelzen mit Kali Dioxybenzoësäure giebt. Paradinitrobenzol (nicht aber Ortho) scheidet beim Kochen mit alkoh. Cyankalium ebenfalls Kaliumnitrit aus (Ber. **17**. Ref. 19).

Paradinitrobenzol (1, 4), bildet farblose Nadeln, ist schwerer in Alkohol löslich, schmilzt bei 173° und giebt (1, 4)-Nitranilin und (1, 4)-Phenylendiamin (bei 140° schmelzend).

Orthodinitrobenzol (1, 2), in kleinster Menge beim Nitriren entstehend, krystallisirt aus heissem Wasser in Tafeln, schmilzt bei 118°. Giebt (1, 2)-Nitranilin und (1, 2)-Phenylendiamin (bei 99° schmelzend).

Symm. Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$ (1, 3, 5) durch Erhitzen von Metadinitrobenzol mit HNO_3 und Pyroschwefelsäure auf 140° entstehend, krystallisirt in weissen Blättchen oder Nadeln; schmilzt bei 121—122°. Beim Erwärmen mit Ferridcyankalium und Natronlauge bildet es Trinitrophenol (Pikrinsäure). Mit den Benzolen und Anilinen vereinigt es sich zu molecularen Verbindungen (Ber. **13**, 2346). Aus p-Dinitrobenzol entsteht in gleicher Weise das **unsymm. Trinitrobenzol** (1, 2, 4) (Ber. **17**, Ref. 233).

Nitrohalogenbenzole $C_6H_4X(NO_2)$.

Beim Nitriren von Chlor-, Brom- und Jodbenzol entstehen Para- und Ortho-mononitroproducte und zwar erstere in grösserer Menge (vgl. S. 547). Die Metaproducte werden aus Metanitranilin $C_6H_4(NO_2).NH_2$ (aus gew. Dinitrobenzol) gewonnen, indem man die Amidogruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Halogene ersetzt. In gleicher Weise können auch die Para- und Orthoverbindungen aus den entsprechenden Nitranilinen erhalten werden. Auch aus Nitrophenolen $C_6H_4(NO_2).OH$ können mit PCl_5 die Chlornitroverbindungen entstehen. Metachlornitrobenzol entsteht auch beim Chloriren von Nitrobenzol bei Gegenwart von Jod oder $SbCl_3$.

Nachstehend sind die Schmelzpunkte der isomeren **Mononitrochlor-, brom- und jodbenzole** angegeben:

	(1,2)	(1,3)	(1,4)
$C_6H_4Cl(NO_2)$	32,5°	44,4°	83°
$C_6H_4Br(NO_2)$	41,5°	56°	126°
$C_6H_4J(NO_2)$	49°	33°	171°.

Meta-chlornitrobenzol kommt in 2 phys. Modificationen vor: nach dem Schmelzen rasch abgekühlt schmilzt es schon bei 23,7°, nach kurzer Zeit verwandelt es sich in die bei 44,2° schmelzende stabile Modification.

Wie ersichtlich, schmelzen die Para-derivate am höchsten, die Metaderivate meist höher als die Orthoderivate. Dasselbe Verhalten zeigen auch fast alle andern Biderivate des Benzols (vergl. S. 560). Ferner sind die Paraderivate gewöhnlich schwerer in Alkohol löslich. Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten der Chlor- und Bromnitrobenzole gegen Kalilauge und Ammoniak. Die Ortho- und Paraderivate (letztere schwieriger als erstere) geben beim Erhitzen mit wässeriger oder alkoh. Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf 120°, indem die Halogene durch OH ersetzt werden, die entsprechenden Nitrophenole $C_6H_4(NO_2).OH$, während die Metaderivate nicht reagiren. Ebenso geben die Ortho- und Paraderivate beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf etwa 100° die entsprechenden Nitraniline $C_6H_4(NO_2).NH_2$, während (1, 3)-Chlor- und Bromnitrobenzol nicht reagiren (vergl. ferner die Dinitrobenzole (S. 550) und die Nitraniline).

Wie beim Nitriren der Monohalogenbenzole, ferner beim Chloriren (Bromiren) von Benzol (S. 544) und Toluol (S. 547) stets nur Para- und Orthoderivate (1, 2) und (1, 4) gebildet werden, so entstehen beim weiteren Nitriren (Chloriren) nur Trisubstitutionsproducte der Structur (1, 2, 4 — die eintretenden Gruppen in 2 und 4); die Nitrogruppen resp. die Halogene stehen in der Metastellung (2, 4) = (1, 3). In gleicher Weise werden beim Nitriren (Chloriren) von Phenol $C_6H_5.OH$, Toluol $C_6H_5.CH_3$, Anilin $C_6H_5.NH_2$ ebenfalls anfangs nur Ortho- und Paraderivate, und dann Disubstitutionsproducte der Structur (1, 2, 4 — die Gruppen OH, CH_3, NH_2 in 1) gebildet. *Bei den Triderivaten herrscht daher das Bestreben zur Bildung der unsymmetrischen Combination (1, 2, 4) vor* (Ann. 192, 219). Von den **Biderivaten** werden gewöhn-

lich die Para- und Orthoproducte gebildet, nur beim Nitriren (Chloriren) von Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$, von Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$, Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$, Benzonitril $C_6H_5.CN$ und einigen andern Verbindungen (mit sauren Seitengruppen) entstehen vorherrschend Metaderivate, neben Para- und Orthoderivaten (v. S. 561). Ebenso entsteht beim Sulfuriren von Benzol hauptsächlich die Metadisulfosäure $C_6H_4(SO_3H)_2$.

Wird ein unsymm. Triderivat (1, 2, 4) weiter substituirt, so werden gewöhnlich unsymm. Tetraderivate (1, 2, 4, 6) gebildet. So entstehen aus Anilin $C_6H_5.NH_2$, Phenol $C_6H_5.OH$ etc. Trichlor-, Trinitrokörper, wie $C_6H_2Cl_3.NH_2$ und $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ (1, 2, 4, 6—NH_2 oder OH in 1), in denen die eingetretenen Gruppen sich zu einander in der Metastellung (2, 4, 6 = 1, 3, 5) befinden. Eliminirt man in ihnen die Gruppen OH und NH_2, so erhält man symmet. Triderivate $C_6H_3X_3$ (1, 3, 5).

α-Dinitrochlorbenzol $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (1, 2, 4), aus (1, 2)- und (1, 4)-Chlornitrobenzol, oder durch directes Nitriren von C_6H_5Cl und aus gew. Dinitrophenol erhalten, schmilzt bei 53,4°. Die Nitrogruppen haben in ihm die Stellung (1, 3) = (2, 4).

α-Dinitrobrombenzol $C_6H_3Br(NO_2)_2$ (1, 2, 4), wie die Chlorverbindung entstehend, schmilzt bei 75,3°. Beide geben beim Kochen mit Sodalösung gew. Dinitrophenol, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak α-Dinitranilin (bei 182° schmelzend.)

Aus Meta-chlor und bromnitrobenzol entstehen beim Nitriren die isomeren **β-Chlor-** und **Brom-dinitrobenzole** $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ und $C_6H_3Br(NO_2)_2$ (1, 3, 4—Cl u. Br in 1); ersteres existirt in 3 Modificationen, die bei 36,3°, 37° und 38,8° schmelzen (Ber. **9**, 760), letzteres bildet gelbe Tafeln, die bei 59,4° schmelzen.

Trinitrochlorbenzol $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (1, 3, 5, Cl), **Pikrylchlorid**, aus Pikrinsäure mittelst PCl_5, schmilzt bei 83°. Giebt mit wässerigem Ammoniak Pikramid $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$; beim Kochen mit Wasser entsteht Pikrinsäure.

Derivate des Toluols.

Durch Nitriren von Toluol entstehen hauptsächlich zwei isomere **Nitrotoluole** $C_6H_4(NO_2).CH_3$, das feste Para- und das flüssige Ortho-nitrotoluol, welche man durch fractionirte Destillation trennt; bei höherer Temperatur, mit rauchender Salpetersäure, entsteht vorherrschend der Parakörper,

bei niederer Temperatur und Anwendung von Salpeterschwefelsäure aber der Orthokörper (gegen 66 %).

Paranitrotoluol (1, 4) bildet grosse Prismen, schmilzt bei 54° und siedet bei 237°. Mit Chromsäure oxydirt bildet es Paranitrobenzoësäure; durch Reduction entsteht Paratoluidin. Durch Chloriren bei 150° entsteht p-Nitrobenzalchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$, das mit SO_4H_2 p-Nitrobenzaldehyd bildet.

Orthonitrotoluol (1, 2) ist flüssig und siedet bei 223°; sp. Gew. 1,163 bei 23°. Es entsteht auch durch theilweise Reduction von Dinitrotoluol mittelst Schwefelammonium und Ersetzung der Gruppe NH_2 in dem so gebildeten Amidonitrotoluol durch H. Durch Chromsäure wird es verbrannt, mit Salpetersäure, MnO_4K oder Ferridcyankalium oxydirt bildet es Orthonitrobenzoësäure; durch Reduction entsteht Orthotoluidin. Fügt man Brom zu Orthonitrotoluol bei 170°, so entsteht Dibromanthranilsäure:

$$C_6H_4(NO_2).CH_3 + 2Br_2 = C_6H_2Br_2(NH_2).CO_2H + 2HBr.$$

Metanitrotoluol (1, 3) entsteht, wenn man Acetparatoluidin $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH.C_2H_3O\end{cases}$ nitrirt und die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Es schmilzt bei 16° und siedet bei 230°. Durch Oxydation entsteht Metanitrobenzoësäure, durch Reduction Metatoluidin.

Gew. **α-Dinitrotoluol** $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$ (1, 2, 4—CH_3 in 1) entsteht aus Toluol und aus (1, 4)- und (1, 2)-Nitrotoluol beim Kochen mit rauchender Salpetersäure. Krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 71° und siedet gegen 300°. Durch Oxydation bildet es Dinitrobenzoësäure, aus welcher (1, 3)-Dinitrobenzol erhalten wird. Durch Schwefelammonium wird die NO_2-Gruppe (in 4) reducirt und entsteht Amidonitrotoluol. Symm. **Dinitrotoluol** (1, 3, 5) entsteht aus Dinitroparatoluidin und schmilzt bei 92°.

Trinitrotoluol $C_6H_2(NO_2)_3.CH_3$ (1,2,4,6—CH_3 in 1), entsteht durch Erhitzen von Toluol mit Salpeterschwefelsäure, schmilzt bei 82°; es wird nur sehr schwierig oxydirt. Mit Benzolen und Anilinen bildet es moleculare Verbindungen (vgl. S. 550). Mit Salpetersäure erhitzt bildet es symm. Trinitrobenzol.

Nitroproducte der höhern Kohlenwasserstoffe sind schon bei den letzteren erwähnt worden.

Nitrosoderivate.

Von Nitrosoderivaten, welche die Nitrosogruppe an Stelle von Benzolwasserstoff enthalten, sind nur Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin bekannt. Die sog. Nitrosophenole (siehe diese) besitzen nach neuesten Untersuchungen eine andere

Constitution, obgleich sie ebenfalls die Nitrosoreaction (S. 94) geben.

Nitrosobenzol $C_6H_5.NO$ entsteht durch Einwirkung von NOCl oder NOBr auf eine Lösung von Quecksilberdiphenyl $(C_6H_5)_2Hg$ in Benzol oder Schwefelkohlenstoff, oder von salpetriger Säure auf Diphenylzinnchlorid $(C_6H_5)_2SnCl_2$. Es ist nur in Lösung bekannt und besitzt einen scharfen Geruch und grüne Farbe. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Anilin reducirt:

$$C_6H_5.NO + 2H_2 = C_6H_5.NH_2 + H_2O.$$

Mit essigsaurem Anilin erwärmt bildet es Azobenzol:

$$C_6H_5.NO + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.N{:}N.C_6H_5 + H_2O.$$

Die Isonitrosoverbindungen, welche die Gruppe $= N.OH$ in der Seitenkette enthalten, werden bei den entsprechenden Stammsubstanzen erwähnt werden.

Amidoderivate.

Die Amidoverbindungen deriviren durch Ersetzung von Wasserstoff im Benzol durch Amidogruppen:

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4(NH_2)_2$	$C_6H_3(NH_2)_3$
Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol.

Anderseits kann man dieselben als Derivate des Ammoniaks auffassen, woraus sich die Existenz primärer, secundärer und tertiärer Amine der Benzolreihe ergiebt (v. S. 150):

$C_6H_5.NH_2$	$(C_6H_5)_2NH$	$(C_6H_5)_3N$
Phenylamin	Diphenylamin	Triphenylamin.

Wird dagegen Wasserstoff in den Seitenketten der Homologen des Benzols durch die Amidogruppe ersetzt, so entstehen die wahren Analogen der Amine der Fettreihe, wie $C_6H_5.CH_2.NH_2$ Benzylamin, welche später betrachtet werden.

Die Amidoderivate der Benzolreihe werden fast ausschliesslich durch Reduction der Nitroderivate erhalten. Die wichtigsten Reductionsmethoden sind folgende:

1) Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung (Zinin 1842):

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2S = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 3S.$$

Man löst die Nitroverbindung in Alkohol, fügt concentrirte Ammoniaklösung hinzu und leitet beim Erwärmen Schwefelwasserstoff ein, so lange noch Schwefel ausgeschieden wird. Alsdann filtrirt man vom Schwefel ab und verdampft die Lösung. Bei den Di- und Trinitroverbindungen wird bei dieser Reaction

zuerst nur eine Nitrogruppe reducirt, und es gelingt so leicht als Zwischenproducte Nitroamidoverbindungen zu erhalten; nur bei andauerndem Erhitzen wird auch die zweite Nitrogruppe reducirt.

In den Chlornitrobenzolen wird durch Schwefelammonium nur dann die Nitrogruppe reducirt, wenn dieselbe nicht neben Chlor oder eine andere Nitrogruppe gelagert ist; im andern Falle wird Chlor oder eine Nitrogruppe durch Schwefel ersetzt (Ber. **11**, 2056 u. 1156).

2) Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitrokörper (Hofmann); Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure oder Salzsäure (Béchamp). Letztere Methode wird namentlich in der Technik zur Darstellung von Anilin und Toluidin angewandt; die Reduction wird hierbei durch den nascirenden Wasserstoff und das entstehende Eisenoxydul bewirkt:

$$C_6H_5.NO_2 + 6FeO + H_2O = C_6H_5.NH_2 + 3Fe_2O_3.$$

3) Einwirkung von Zinn und Salzsäure (oder Essigsäure) (Roussin):

$$C_6H_5.NO_2 + 3Sn + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 3SnCl_2 + 2H_2O.$$

In gleicher Weise wirkt eine Lösung von Zinnchlorür:

$$C_6H_5.NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O.$$

Es dient diese Methode auch zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen (Ber. **11**, 35 u. 40).

Man übergiesst die Nitroverbindung mit rauchender Salzsäure und fügt allmählich die berechnete Menge granulirtes Zinn hinzu (auf 1 NO_2 $1^1/_2$ Sn); nach einiger Zeit beginnt dann meist ohne weiteres Erwärmen eine heftige Reaction, wobei sich das Zinn und der Nitrokörper auflösen. Die Lösung enthält die Doppelsalze des HCl-Salzes der Amidoverbindung mit Zinnchlorid, wie $(C_6H_5.NH_2.HCl)_2.SnCl_4$, welche gewöhnlich gut krystallisiren. Aus der Lösung fällt man das Zinn durch Einleiten von H_2S beim Erwärmen, filtrirt das Schwefelzinn ab und erhält in der Lösung das HCl-Salz der Amidoverbindung, aus welchem durch Alkalien die freien Amidokörper abgeschieden werden. Da durch Zinn und Salzsäure zuweilen gechlorte Amidokörper entstehen, so wendet man in solchen Fällen Essigsäure an.

Bei diesem Verfahren, das namentlich im Laboratorium Anwendung findet, werden bei den mehrfach nitrirten Verbindungen gewöhnlich alle Nitrogruppen gleichzeitig reducirt. Wenn man aber alkoholische HCl-Lösung und nur die Hälfte des zur völligen Reduction nöthigen Zinns anwendet, so

kann man die Reduction auch auf einzelne Nitrogruppen beschränken (Kekulé); so erhält man aus Dinitrobenzol zunächst Nitranilin.

Als sonstige reducirende Mittel finden noch zuweilen Anwendung: arsenigsaures Natrium, Zinkstaub (bei alkoh. oder ammoniak. Lösungen), Zinn und Eisessig (Ber. 15, 2105), HJ und Jodphosphor. Durch Natriumamalgam werden dagegen die Nitrokörper zu Azoverbindungen reducirt. Ein sehr geeignetes Verfahren zur Reduction namentlich ungesättigter Nitrosäuren besteht in der Einwirkung von Ferrosulfat und Barytwasser oder Ammoniak (Ber. 15, 2299).

Erhitzt man die Halogenderivate, wie C_6H_5Br, mit Ammoniak, so entstehen nur Spuren der Amidoderivate; ebenso verhalten sich die Phenole. Dagegen reagiren beide Körpergruppen leichter, wenn im Benzolkern Nitrogruppen enthalten sind. So bilden (1, 2)- und (1, 4)-Chlor- und Bromnitrobenzol beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak die entsprechenden Nitraniline, während die Metaverbindungen nicht reagiren (vgl. S. 552).

Aehnlich entstehen Amidoderivate aus den Nitranisolen (alkylirten Phenolen) beim Erhitzen mit wässerigem oder alkohol. Ammoniak auf 180—200°.

$$C_6H_4(NO_2).O.CH_3 + NH_3 = C_6H_4(NO_2).NH_2 + CH_3.OH.$$

Auch hier sind es die Para- und Orthoderivate die reagiren, nicht aber die Metaderivate.

Noch leichter reagiren die Halogenatome und Oxyalkyle, wenn 2 oder 3 Nitrogruppen eingetreten sind. So geben α-Chlor- und Brom-dinitrobenzol Dinitranilin (S. 553); aus α- und β-Dinitrophenol (ihren Aethern) entstehen Dinitroaniline (Ann. 174, 276):

$$C_6H_3(NO_2)_2.O.CH_3 + NH_3 = C_6H_3(NO_2)_2.NH_2 + CH_3.OH;$$

ferner entsteht aus Dinitroanissäure Chrysanissäure.

In einigen Orthodinitroverbindungen wird durch Ammoniak (wie auch Anilin) eine Nitrogruppe durch NH_2 ersetzt, so giebt Orthodinitrobenzol Orthonitranilin, β-Dinitrochlorbenzol giebt Nitroamidochlorbenzol (S. 550). Die Phenole können auch direct in Amidobenzole umgewandelt werden, wenn man sie mit Chlorzink- oder Chlorcalcium-ammoniak ($ZnCl_2.NH_3$) auf 300° erhitzt: $C_6H_5.OH + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + H_2O$ (Ber. 16, 8). Noch leichter reagiren die Naphtole. In gleicher Weise reagiren mit Anilin auch zweiwerthige Phenole (Ber. 16, 2812).

Die secundären und tertiären Phenylamine können nicht aus den primären (wie $C_6H_5.NH_2$) durch Einwirkung von C_6H_5Cl oder C_6H_5Br erhalten werden. Man gewinnt die

secundären, ähnlich wie die secundären Säureamide (v. S. 260), durch Erhitzen der Aniline mit HCl-Anilinen:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2NH + NH_3.HCl.$$

Die tertiären Phenylamine werden aus den Kaliumverbindungen $C_6H_5.NK_2$ oder $(C_6H_5)_2NK$ mit C_6H_5Br erhalten:

$$C_6H_5.NK_2 + 2C_6H_5Br = (C_6H_5)_3N + 2KBr.$$

Die Amidoverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe sind organische Basen, welche gleich den Aminen mit Säuren Salze bilden, aus denen sie durch Alkalien wieder abgeschieden werden. Sie sind aber weit schwächere Basen als die Alkylamine, da die Phenylgruppe einen mehr negativen Charakter besitzt (v. S. 520). Noch weniger basisch sind die secundären Phenylamine, wie $(C_6H_5)_2NH$, deren Salze schon durch Wasser zerlegt werden; das tertiäre Triphenylamin ist nicht mehr fähig Salze zu bilden.

Der basische Charakter der primären Phenylamine wird durch Eintritt negativer Gruppen noch weiter abgeschwächt; die Salze der disubstituirten Aniline, wie $C_6H_3Cl_2.NH_2$ und $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ werden durch Wasser zerlegt oder sind nicht existenzfähig.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Phenylamine gegen salpetrige Säure, welches dem der Alkylamine ganz ähnlich ist (v. S. 153). Die primären Phenylamine geben durch Austausch der Gruppe NH_2 gegen OH Phenole:

$$C_6H_5.NH_2 + NO_2H = C_6H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

Als Zwischenproducte entstehen hierbei zunächst die Diazo- und Diazoamidoverbindungen (siehe diese): Die secundären Phenylamine, wie $(C_6H_5)_2NH$ und $C_6H_5.NH.CH_3$, geben Nitrosoamine (v. S. 156):

$$(C_6H_5)_2NH + NO.OH = (C_6H_5)_2N.NO + H_2O;$$

während aus den tertiären Amidoderivaten Nitrosoproducte des Benzolkerns gebildet werden:

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 \text{ giebt } C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.$$

Nur die primären Phenylamine sind befähigt Carbylamine und Senföle zu bilden (s. S. 309 u. 302). Mit Furfurol geben alle Amidobenzolkörper intensiv rothe Verbindungen.

Beim Erhitzen der HCl-Salze von Methyl- und Dimethylanilin auf 300° entstehen durch Umlagerung der Methylgruppe Toluidin, Xylidin etc. (v. S. 531).

$C_6H_5.N(CH_3)_2$ bildet $C_6H_4(CH_3)NH.CH_3$ und $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$. Die gleiche Alkylirung des Benzolkerns findet statt beim Erhitzen der HCl-Aniline mit Alkoholen auf etwa 300°, oder der Aniline mit Alkoholen und $ZnCl_2$ auf 280° (Ber. **16**, 105).

Anilin	$C_6H_5.NH_2$
Toluidine	$C_7H_7.NH_2$
Xylidine	$C_8H_9.NH_2$
Cumidine	$C_9H_{11}.NH_2$.

Anilin $C_6H_5.NH_2$, Amidobenzol, wurde zuerst von Unverdorben 1826 durch trockene Destillation von Indigo erhalten (*Krystallin*), später von Fritsche durch Destillation von Indigo mit Kalilauge (*Anilin* 1841). Im Steinkohlentheeröl wurde es von Runge aufgefunden (1834) und *Kyanol* benannt. Künstlich wurde es zuerst von Zinin (1841) durch Reduction von Nitrobenzol mittelst Schwefelammonium dargestellt. Es entsteht bei der trockenen Destillation vieler stickstoffhaltiger Körper, so der Steinkohlen, der Knochen, des Indigo, des Isatins. Man gewinnt es gegenwärtig ausschliesslich durch Reduction von Nitrobenzol.

Fabrikmässig geschieht die Darstellung des Anilins durch Erwärmen von Nitrobenzol mit Eisenfeile und Salzsäure (s. S. 555). Das Reactionsproduct wird mit Kalk versetzt uns mit überhitztem Wasserdampf destillirt. In kleinem Maassstabe führt man die Reduction am besten mittelst Zinn und Salzsäure aus.

Das Anilin ist eine farblose Flüssigkeit, von schwachem eigenthümlichem Geruch, die bei 183° (corr.) siedet; sp. Gew. 1,036 bei 0°. In ganz reinem Zustande erstarrt es in der Kälte und schmilzt bei —8°. In Wasser ist es nur schwer löslich (1 Th. in 31 Th. bei 12°), leicht aber in Alkohol und Aether. Gegen Lackmus verhält es sich neutral; beim Erhitzen verdrängt es Ammoniak aus dessen Salzen, während umgekehrt in der Kälte Ammoniak aus Anilinsalzen letzteres ausscheidet. An der Luft färbt sich das Anilin allmählich braun und verharzt. Durch Chlorkalklösung wird die Lösung purpurviolett gefärbt; ein Fichtenspan färbt sich mit Anilinsalzen befeuchtet gelb. Fügt man zu Anilin Schwefelsäure und einige Tropfen

Kaliumchromat, so entsteht eine rothe, später eine intensiv blaue Färbung.

Als Base verbindet sich das Anilin direct mit Säuren, wie auch mit einigen Salzen: $(C_6H_7N)_2.SnCl_2$, $(C_6H_7N)_2.CuSO_4$. Die Salze krystallisiren gut und sind in Wasser leicht löslich. Das HCl-Salz $C_6H_7N.HCl$ bildet zerfliessliche Nadeln; durch Platinchlorid wird aus der alkoholischen Lösung das Doppelsalz $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ in gelben Nadeln gefällt. Das Nitrat $C_6H_7N.NO_3H$ krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln; das oxalsaure Salz $(C_6H_7N)_2.C_2O_4H_2$, durch Mengen der alkoholischen Lösungen erhalten, bildet rhombische Prismen.

Kalium ersetzt beim Erwärmen mit Anilin den Wasserstoff der Amidgruppe unter Bildung der Körper $C_6H_5.NHK$ und $C_6H_5.NK_2$; Natrium wirkt erst bei 200° ein. Leichter ist die Einwirkung von Natrium, wenn 1 H-Atom der Amidgruppe noch durch Säureradicale ersetzt ist (wie im Acetanilin $C_6H_5.NH.C_2H_3O$), oder wenn im Benzolkern Halogene enthalten sind; im letzteren Fall wird das Halogen durch den nascirenden Wasserstoff reducirt. An der Luft werden die Natriumverbindungen zu Azoverbindungen oxydirt.

Substitutionsproducte des Anilins.

Dieselben entstehen: 1) Durch directe Substitution von Anilin. Die Substituirbarkeit der Aniline ist, ähnlich wie die der Phenole, eine weit grössere als die der Benzole. Die Einwirkung der Halogene ist so energisch, dass die Reaction gemässigt werden muss. Lässt man auf die wässerige Lösung von Anilinsalzen Chlor- oder Bromwasser einwirken, so werden direct drei Wasserstoffatome ersetzt. Salpetersäure verwandelt das Anilin in Nitrophenole. Um die Mono- und Disubstitutionsproducte zu erhalten, muss man von den Säureaniliden, wie Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ (S. 570) ausgehen; letztere werden zunächst substituirt und dann durch Kochen mit Alkalien oder Salzsäure, oder durch Schwefelsäure, aus ihnen die substituirten Aniline abgeschieden.

Lässt man auf in Wasser suspendirtes Acetanilid Chlor und Brom (in wässeriger Lösung) oder in Dampfform einwirken, so entstehen ausschliesslich Paraproducte (v. S. 552), da die zugleich gebildeten Orthoproducte sogleich in Bihalogenproducte übergehen. Beim Nitriren von Acetanilid entstehen zunächst Monoderivate der Para-, Ortho- und Metareihe. Bei Gegenwart von viel Schwefel-

säure entstehen aus den Anilinen durch Salpetersäure vorherrschend Metanitroderivate (s. S. 563). Ueber den weiteren Einfluss der Amidogruppe auf die Stellung von Brom und Nitro bei der Substitution s. S. 552 u. Ber. **13**, 962. Ortho- und para-substituirte Aniline geben beim Chloriren (Bromiren) stets nur Trisubstitutionsproducte (1, 2, 4, 6), während die meta-substituirten Aniline Tetra- und Pentasubstitutionsproducte bilden (Ber. **15**, 1328).

Jod vermag die Aniline direct zu substituiren, da die entstehende HJ-Säure durch überschüssiges Anilin gebunden wird (s. S. 76):

$$2C_6H_5.NH_2 + J_2 = C_6H_4J.NH_2 + C_6H_5.NH_2\,HJ.$$

2) Durch Reduction der Halogennitrobenzole mittelst Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium (v. S. 556); so geben die drei $C_6H_4Br.NO_2$ die entsprechenden $C_6H_4Br.NH_2$.

3) Die Nitraniline können durch Erhitzen der Halogennitrobenzole mit alkoholischem Ammoniak auf 150—180° erhalten werden; ferner durch Erhitzen der Nitrophenolaether, wie $C_6H_4(NO_2).O.C_2H_5$, mit wässerigem Ammoniak. In beiden Fällen reagiren nur die Para- und Ortho-, nicht aber die Metaderivate (v. S. 557).

4) Aus den Nitroanilinen können die Halogenaniline erhalten werden, indem man zunächst die Amidgruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Halogene ersetzt und dann die Nitrogruppe reducirt:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases} \text{ giebt } C_6H_4\begin{cases}NO_2\\Cl\end{cases} \text{ und } C_6H_4\begin{cases}NH_2\\Cl\end{cases}.$$

Die Orthoverbindungen sind schwächere Basen als die Meta- und Paraverbindungen.

Ortho- und **Meta-chloranilin**, aus den entsprechenden Chlornitrobenzolen, sind flüssig; ersteres siedet bei 207°, sp. Gew. 1,23 bei 0° — letzteres siedet bei 230°, sp. Gew. 1,24 bei 0°. Das **Parachloranilin**, aus (1, 4)-Nitranilin und Nitrochlorbenzol und durch Chloriren von Acetanilid erhalten, krystallisirt in glänzenden rhombischen Octaëdern, die in heissem Wasser etwas löslich sind; schmilzt bei 70—71° und siedet fast unzersetzt bei 230—231°. Das HCl-Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Orthobromanilin $C_6H_4Br.NH_2$ aus o-$(Br.NO_2)$ und o-$(NH_2.NO_2)$, krystallisirt in Nadeln, die bei 31,5° schmelzen und siedet bei 229°. **Metabromanilin**, aus m-Nitranilin und m-Bromnitrobenzol, schmilzt bei 18° und siedet bei 251°. **Parabromanilin**, aus p-Nitranilin und p-Nitrobrombenzol, wird leicht durch Einleiten von Bromdampf zu Acetanilin erhalten. Krystallisirt in glänzenden rhomb.

Octaëdern und schmilzt bei 63° (66°). Durch Einwirkung von Natrium auf die aetherische Lösung entsteht Benzidin. Beim Destilliren zersetzt es sich in Anilin, α-Dibromanilin und α-Tribromanilin.

Orthojodanilin $C_6H_4J.NH_2$ ist noch nicht erhalten. **Metajodanilin** aus m-Nitranilin, bildet silberglänzende Blättchen und schmilzt bei 25°. **Parajodanilin**, aus p-Nitrojodbenzol und durch directes Jodiren von Anilin oder Einwirkung von Chlorjod auf Acetanilid, bildet Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 60° (83°) und ist in heissem Wasser etwas löslich. Durch Aethyljodid entsteht aus ihm Aethylanilin: $C_6H_4J.NH_2 + C_2H_5J = C_6H_5.NH.C_2H_5 + J_2$.

α-**Dichloranilin** $C_6H_3Cl_2.NH_2$, aus Dichloracetanilid (1, 2, 4 — NH_2 in 1), krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 63°. *β*-**Dichloranilin**, aus Nitro-(1, 4)-Dichlorbenzol (S. 544), schmilzt bei 54° (v. Ann. **196**, 215).

α-**Dibromanilin** $C_6H_3Br_2.NH_2$ (1, 2, 4 — NH_2 in 1) entsteht aus Dibromacetanilid und aus Nitro-(1, 3)-Dibrombenzol (bei 61° schmelzend, S. 545); schmilzt bei 79°. *β*-**Dibromanilin** aus Nitro-(1, 4)-Dibrombenzol schmilzt bei 51—52°.

α-**Trichloranilin** $C_6H_2Cl_3NH_2$ (Chlor in 1, 3, 5) wird durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung von HCl-Anilin erhalten, schmilzt bei 77°,5 und siedet bei 260°. Es verbindet sich nicht mehr mit Säuren. Giebt durch Ersetzung von NH_2 durch H symmetrisches Trichlorbenzol. *β*-**Trichloranilin** (1, 2, 4, 5 — NH_2 in 1), aus Nitro-(1, 2, 4)-Trichlorbenzol, schmilzt bei 96,5° und siedet bei 270°.

α-**Tribromanilin** $C_6H_2Br_3.NH_2$ (Brom in 1, 3, 5) wird durch Einleiten von Bromdampf in die wässerige Lösung von HCl-Anilin erhalten, krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 119° und bildet nur schwierig Salze (Ber. **16**, 635). Giebt symmetrisches Tribrombenzol. Das aus gew. Tribrombenzol (1, 2, 4) durch Nitriren und Reduciren entstehende β-Tribromanilin (1, 2, 4, 5 — NH_2 in 1) schmilzt noch nicht bei 130°.

Nitraniline $C_6H_4(NO_2).NH_2$:

		(1, 2)	(1, 3)	(1, 4)
$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NO_2\end{cases}$	Sch.	71°	114°	147°
$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$	„	102°	63°	147°
$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases}$	„	118°	90°	172°

Alle drei Nitraniline können aus den 3 entsprechenden Dinitrobenzolen durch theilweise Reduction mittelst Schwefelammonium erhalten werden (v. S. 556). Ortho- und Para-nitranilin entstehen auch aus den entsprechenden Halogennitrobenzolen, den Nitro-

phenolaethern und Dinitrobenzolen durch Erhitzen mit Ammoniak (vgl. S. 557); ferner durch Nitriren von Acetanilin. Am leichtesten erhält man alle 3 Nitraniline durch Auflösen von schwefelsaurem Anilin in viel conc. Schwefelsäure und Zufügen der berechneten Menge rauchender Salpetersäure. Man fällt dann mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf, wobei Ortho- und Meta- übergehen, während Para-nitranilin zurückbleibt. Para- und Meta- entstehen in reichlicher, Ortho nur in geringer Menge (Ber. **10**, 1716, **17**, 261).

Orthonitranilin (1, 2) bildet gelbe, bei 71° schmelzende Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als die beiden Isomeren und reagirt auch leichter. Giebt durch Reduction (1, 2)-Diamidobenzol. **Metanitranilin** (1, 3), lange gelbe bei 114° schmelzende Nadeln. Seine Salze werden durch Wasser zerlegt. Giebt durch Reduction (1, 3)-Diamidobenzol. **Paranitranilin** (1, 4) bildet gelbe Nadeln oder Tafeln, schmilzt bei 147° und giebt (1, 4)-Diamidobenzol.

Ortho- und Paranitranilin (nicht aber Meta-) geben beim Kochen mit Alkalien, durch Abspaltung von NH_3, die entsprechenden Nitrophenole $C_6H_4(NO_2).OH$; noch leichter reagiren Di- und Trinitroaniline).

Dinitraniline $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$. Das sog. *α-Dinitranilin* entsteht aus Dinitrochlor- und Dinitrobrombenzol, und aus α-Dinitrophenol (dessen Aether) durch Erhitzen mit Ammoniak. Schmilzt bei 182° und bildet durch Elimination von NH_2 gew. Dinitrobenzol (1, 3). Seine Structur ist daher (1, 2, 4 — NH_2 in 1).

Das *β-Dinitranilin* entsteht aus β-Dinitrophenol. Es schmilzt bei 138° und giebt ebenfalls (1, 3)-Dinitrobenzol. Seine Structur ist daher (1, 2, 6 — NH_2 in 1).

Trinitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$, Pikramid genannt, entsteht aus Pikrinsäure mittelst des Pikrylchlorides (S. 553) oder des Pikrinsäureaethers; ersteres reagirt mit wässerigem Ammoniak schon in der Kälte. Es bildet orangerothe Nadeln und schmilzt bei 186°. Seine Structur ist analog der Pikrinsäure (1, 2, 4, 6 — NH_2 in 1). Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es wieder Pikrinsäure:

$$C_6H_2(NO_2)_3.NH_2 + KOH = C_6H_2(NO_2)_3.OK + NH_3.$$

Alkoholanilide.

Im Anilin kann, ähnlich wie in den Aminen der Fettreihe, der Wasserstoff der Amidogruppe durch Alkohol- und Säureradicale ersetzt werden. Die Alkylderivate entstehen, in ähnlicher Weise wie die Amine der Fettreihe (S. 150), durch Einwirkung der Alkylbromide und -jodide

auf Anilin, meist schon bei gew. Temperatur. Sie können aber auch direct durch Erhitzen von ClH-Anilin mit den Alkoholen auf etwa 250° gewonnen werden; es bilden sich hierbei zuerst Alkylchloride, welche dann auf das Anilin einwirken. Die tertiären Derivate, wie $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$, können sich weiter mit den Alkylhaloiden zu Ammoniumverbindungen vereinigen, aus welchen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Kalk Ammoniumhydroxyde entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NJ \text{ giebt } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}N.OH.$$

Umgekehrt können die alkylirten Aniline wieder abgebaut werden. Durch Destillation des Ammoniumhydrates oder seiner Haloidsalze entsteht Dimethylanilin, welches weiter beim Erhitzen mit HCl- oder HJ-Säure auf 150° oder beim Destilliren seines HCl-Salzes Methylanilin und Anilin regenerirt (v. S. 153). Bei stärkerem Erhitzen von HCl-Dimethylanilin auf 250—300° (in Autoclaven) findet dagegen Bildung von Toluidin und Xylidin statt (s. S. 559). Mit Ferrocyankalium bilden die Salze der Aniline Ferrocyansalze, die zur Trennung derselben benutzt werden können (Ann. **190**, 184).

Die methylirten Aniline finden in der Technik zur Darstellung von Anilinfarben Anwendung und werden durch Erhitzen von Anilin, HCl-Anilin und Methylalkohol auf 220° gewonnen. Leichter erhält man sie durch Einleiten von CH_3Cl in siedendes Anilin. In beiden Fällen entstehen Methyl- und Dimethylanilin, neben unverändertem Anilin; über ihre Trennung und Nachweisung s. Ber. **10**, 591 u. 795.

Methylanilin $C_6H_5.NH(CH_3)$ wird in reinem Zustande aus seiner Nitrosoverbindung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder aus der Acetylverbindung durch Verseifen gewonnen; letztere kann auch aus Natriumacetanilid $C_6H_5.N(Na).C_2H_3O$ durch Einwirkung von Jodmethyl (Ber. **17**, 267) erhalten werden. Eine bei 190—191° siedende, Anilin-ähnlich riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,976 bei 15°. Seine Salze (mit HCl und H_2SO_4) sind nicht krystallisirbar und in Aether löslich. Es wird daher das Methylanilin, im Unterschiede vom Anilin, durch verdünnte Schwefelsäure (aus ätherischer Lösung) nicht krystallinisch ausgeschieden. Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Mit Acetyl-

chlorid oder Essigsäureanhydrid bildet es die krystallinische Acetylverbindung $C_6H_5.N(CH_3).C_2H_3O$, welche bei 99,5° schmilzt und bei 245° siedet. Beim Erhitzen auf 330° geht Methylanilin in Paratoluidin $C_6H_4(CH_3).NH_2$ über.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylanilin (wie auch auf andere secundäre Phenylamine), oder besser von Kaliumnitrit auf die Lösung des HCl-Salzes, entsteht Nitrosomethylanilin $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}N.NO$, Phenylmethyl-nitrosamin (v. S. 558), das sich als braunes Oel ausscheidet und mittelst Aether entzogen werden kann (Ann. **190**, 151). Mit Wasserdampf destillirt, bildet es ein gelbes, aromatisch riechendes Oel; für sich ist es nicht destillirbar. Giebt die Nitrosoreaction (S. 156); verbindet sich nicht mit Säuren. Durch HgNa oder Zinkstaub und Essigsäure, wird es zu Methylphenylhydrazin reducirt. Durch Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure oder gelindes Erwärmen mit $SnCl_2$ wird Methylanilin regenerirt; ebenso durch Einwirkung von Anilinen oder von alkoh. Kalilösung (Ber. **11**, 757).

Dimethylanilin $C_6H_5.N(CH_3)_2$ wird in reinem Zustande durch Destillation von Trimethylphenylammoniumhydrat oder des HCl-Salzes gewonnen; das käufliche enthält bis zu 5% Methylanilin. Ein bei 192° siedendes Oel, das bei +5° erstarrt; sp. Gew. 0,955. Seine Salze sind nicht krystallisirbar. Mit Essigsäure bildet es ein essigsaures Salz $C_6H_5N(CH_3)_2.C_2H_4O_2$, das beim Destilliren wieder gespalten wird. Durch Hypochlorite wird es nicht gefärbt. Mit CH_3J verbindet es sich zu $C_6H_5.N(CH_3)_3J$.

Das Dimethylanilin zeigt das eigenthümliche Verhalten, dass in ihm, ähnlich wie in den Phenolen, ein H-Atom des Benzolkerns leicht reactionsfähig ist. Durch Einwirkung von salpetriger Säure, oder besser von Natriumnitrit auf das HCl-Salz (Ber. **12**, 523), entsteht das HCl-Salz des

p-Nitroso-dimethylanilins $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2\\ \diagdown NO\end{matrix}$, das in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet. Die freie Base, durch Natriumcarbonat aus dem Salze abgeschieden, krystallisirt in grünen metallglänzenden Blättern, die bei 85° schmelzen. Es verbindet sich mit Anilinen und Phenolen unter Bildung von Farbstoffen. Durch Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium wird es zu Nitrodimethylanilin oxydirt. Mit verdünnter Natronlauge erwärmt zersetzt es sich in Dimethylamin und Paranitrosophenol.

p-Nitrodimethylanilin $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$ entsteht durch Oxydation der Nitrosoverbindung und durch Einwirkung von rauchender

Salpetersäure (1 Mol.) auf Dimethylanilin in einer Lösung von Eisessig (10 Th.); es schmilzt bei 162°. **Dinitrodimethylanilin** (1, 2, 4), durch weiteres Nitriren erhalten, entsteht auch aus α-Dinitrochlorbenzol (S. 553) mit Trimethylamin (Ber. 15, 1234); es schmilzt bei 78° und zerfällt mit Kalilauge leicht in Dimethylanilin und α-Dinitrophenol.

p-Amidodimethylanilin $C_6H_4(NH_2).N(CH_3)_2$, Dimethyl-paraphenylendiamin entsteht durch Reduction der Nitroso- und Nitroverbindung und wird durch Spaltung von Helianthin gewonnen (Ber. 16, 2235). Es schmilzt bei 41° und siedet bei 257°. In saurer Lösung giebt es mit H_2S und Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung (Methylenblau) und dient als empfindlichstes Reagenz auf Schwefelwasserstoff (ibid.).

In gleicher Weise wie durch die Gruppen Nitroso und Nitro, kann im Dimethylanilin ein Benzolwasserstoff leicht auch durch verschiedene andere Gruppen ersetzt werden. So entsteht durch Einwirkung von $COCl_2$ ein Säurechlorid (der Dimethylamidobenzoësäure) und Ketone. Aehnlich wirken Benzoylchlorid, Benzylchlorid und Chloroxalsäureester, während durch Chlor- und Jodessigsäure oder deren Ester durch Verdrängung einer Methylgruppe Phenylglycocoll gebildet wird:

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH_2J.CO_2H = C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO_2H + CH_3J.$$

Gleich den Phenolen bildet Dimethylanilin mit Aldehyden (Bittermandelöl, Furfurol, Chloral etc.) Condensationsproducte; mit Säurechloriden (Phtalylchlorid, Salicylchlorid) entstehen Phtaleïne und grüne Farbstoffe; mit Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ entsteht das sog. Malachitgrün. Es findet hierbei eine Condensation mehrerer Benzolgruppen statt, unter Bildung von Körpern, die dem Triphenylmethan und den Anilinfarbstoffen nahe stehen.

Durch Einwirkung von Stickstoffoxyd auf die tertiären Aniline entstehen die sog. Azyline, welche tetraalkylirte p-Diamidoazobenzole (s. dieses) darstellen: $R_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NR_2$.

Aethylanilin $C_6H_5.NH.C_2H_5$ siedet bei 204°; sp. Gew. 0,954 bei 18°. Die Nitrosaminverbindung $C_6H_5.N(NO).C_2H_5$ ist ein gelbes, nach Bittermandelöl riechendes Oel, verbindet sich nicht mit Säuren und ist nicht destillirbar (Ber. 8, 1641).

Methylaethylanilin $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)$ siedet bei 201°. Seine Verbindung mit CH_3J ist identisch mit Dimethylanilin-aethyljodid; ebenso ist Methylaethylanilin-aethyljodid identisch mit Diaethylanilin-methyljodid, — ein fernerer Nachweis der *Gleichwerthigkeit der 5 Affinitäten des Stickstoffs* (v. S. 158 u. Ber. 17, 1325). Durch Erhitzen mit Kalilauge wird aus allen diesen Ammoniumjodiden Aethyljodid abgespalten.

Diaethylanilin $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$ siedet bei 213°; sp. Gew. 0,939

bei 18⁰. Giebt mit Aethyljodid beim Erwärmen das Jodid $C_6H_5.N(C_2H_5)_3J$, aus welchem durch Silberoxyd die starke Ammoniumbase $C_6H_5.N(C_2H_5)_3.OH$ entsteht: letztere zerfällt beim Destilliren in Diaethylanilin, Aethylen und Wasser. Die Nitrosoverbindung $C_6H_4{<}^{N(C_2H_5)_2}_{NO}$ bildet grosse grüne Prismen, die bei 84⁰ schmelzen, und wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Nitrosophenol und Diaethylamin gespalten.

Allylanilin $C_6H_5.NH.C_3H_5$, aus Anilin und Allyljodid, siedet bei 208⁰; über erhitztem Bleioxyd destillirt bildet es Chinolin C_9H_7N.

Derivate mit *zweiwerthigen* Alkoholradicalen entstehen in ähnlicher Weise wie die Alkylaniline. **Methylendiphenyldiamin** $(C_6H_5.NH)_2CH_2$, aus Anilin und Methylenjodid, ist eine dicke Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin entsteht **Methylenanilin** $C_6H_5.N{:}CH_2$, das glänzende Krystalle bildet (Ber. 17, 657).

Aethylendiphenyldiamin $(C_6H_5.NH)_2C_2H_4$, aus Anilin und Aethylenbromid, ist krystallinisch und schmilzt bei 59⁰. Das isomere **Aethyliden-diphenyldiamin** $(C_6H_5.NH)_2CH.CH_3$ entsteht aus Anilin mit Aldehyd in der Kälte und ist amorph. Aehnliche Verbindungen entstehen auch mit anderen Aldehyden, wie Valeral, Acroleïn, Furfurol. Mit Chloral entsteht **Trichloraethyliden-diphenylamin** $(C_6H_5.NH)_2CH.CCl_3$, das bei 100⁰ schmilzt. **Acroleïnanilin** $C_6H_5.N{:}CH.CH{:}CH_2$ ist amorph und giebt durch Destillation Chinolin C_9H_7N.

Phenylirte Phenylamine (vgl. S. 558).

Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ entsteht durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin (Rosanilinblau) und wird durch Erhitzen von HCl-Anilin mit Anilin auf 240⁰ gewonnen:

$$C_6H_5.NH_2,HCl + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl.$$

Ferner entsteht es durch Erhitzen von Anilin mit Phenol und $ZnCl_2$ auf 260⁰. Es ist ein angenehm riechender, krystallinischer Körper, der bei 54⁰ schmilzt und bei 310⁰ (corr.) siedet. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es stellt eine nur schwache Base dar, deren Salze durch Wasser zerlegt werden. Durch Salpetersäure oder Schwefelsäure, welche Stickstoffoxyde enthält, wird es dunkelblau gefärbt und dient zur Darstellung verschiedener Farbstoffe. Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Fettsäuren auf 300⁰ entstehen die Acridine.

Durch Einwirkung von Methylchlorid auf Diphenylamin ent-

steht **Methyldiphenylamin** $(C_6H_5)_2N.CH_3$, eine bei 290—295° (282°) siedende Flüssigkeit. **Diphenylnitrosamin** $(C_6H_5)_2N.NO$ entsteht durch Einwirkung von Aethylnitrit auf Diphenylamin, oder durch Eintragen von HCl-Diphenylamin in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kaliumnitrit. Es bildet diamantglänzende gelbliche Tafeln, die bei 66,5° schmelzen. Löst sich in conc. Schwefelsäure und Salzsäure mit dunkelblauer Farbe.

Nitrodiphenylamin $C_6H_4(NO_2).NH.C_6H_5$, aus Benzoylnitrodiphenylamin, bildet rothgelbe Nadeln und schmilzt bei 132°. p-**Dinitrodiphenylamin** $[C_6H_4(NO_2)]_2NH$ bildet blauschimmernde gelbe Nadeln und schmilzt bei 214°. Verschiedene **Tri**- und **Tetranitrodiphenylamine** entstehen durch Einwirkung von Chlor-dinitro- und trinitrobenzolen auf Anilin und Nitroaniline. **Hexanitrodiphenylamin** $[C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$ entsteht durch directes Nitriren von Diphenylamin und Methyl-diphenylamin, bildet gelbe Prismen und schmilzt bei 238° (Ber. 11, 845). Es löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe unter Bildung von Salzen. Sein Ammoniumsalz kommt im Handel als ziegelrothes Pulver unter dem Namen Aurantia vor und färbt Wolle und Seide direct schön orange.

Amidodiphenylamin $C_6H_5.NH.C_6H_4(NH_2)$ entsteht durch Reduction der Nitroverbindung, ferner durch Spaltung von Phenylamidoazobenzol und Diphenylamidoazobenzolsulfosäure (Tropäolin 00) (s. Azoverbindungen); bei 61° schmelzende Blättchen. p-**Diamidodiphenylamin** $[C_6H_4(NH_2)]_2NH$ entsteht durch Reduction der Dinitroverbindung und durch Spaltung von Anilinschwarz (neben p-Phenylendiamin). Es krystallisirt aus Wasser in Blättchen und schmilzt bei 158°. Durch Oxydation bildet es Chinon, durch Eisenchlorid oder Chromsäure wird es dunkelgrün gefärbt. Seine Tetramethylverbindung (bei 119° schmelzend) entsteht durch Reduction von Dimethylphenylengrün $C_{16}H_{19}N_3$ (s. dieses); durch Oxydation in H_2S-haltiger Lösung bildet es Methylenblau (vgl. Ber. 17, 224).

Die Amidoderivate des Diphenylamins stehen in naher Beziehung zu den Safraninen, aus welchen sie durch Reduction erhalten werden können (s. Safranine).

Dioxydiphenylamine $C_6H_5.NH.C_6H_4(OH)_2$ entstehen durch Erhitzen von Anilin mit Dioxybenzolen (Resorcin, Hydrochinon) und $CaCl_2$ auf 250—270°; bei höherer Temperatur und mit $ZnCl_2$ entstehen Diphenyl-phenylendiamine $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ (Ber. 16, 2812). p-**Dioxydiphenylamin** schmilzt bei 70°. **Diparadioxydiphenylamin** ist nur in seinem Bromderivat $NH\begin{matrix}\diagup C_6H_4.OH \\ \diagdown C_6H_2Br_2.OH\end{matrix}$ (Leucodibromchinonphenolimid) bekannt und steht in naher Beziehung zu den Indophenolen (siehe diese), ebenso wie das **Oxyamidodiphenylamin** $NH\begin{matrix}\diagup C_6H_4.OH \\ \diagdown C_6H_4.NH_2\end{matrix}$ zu den Indoanilinen.

Thiodiphenylamin $HN{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}{>}S$ entsteht durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel auf 250°, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättern, schmilzt bei 180° und siedet gegen 370°. Durch rauchende Salpetersäure entsteht aus ihm ein Dinitrosulfoxyd $HN{<}\begin{smallmatrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)\end{smallmatrix}{>}SO$, das durch Reduction in **Diamidothiodiphenylamin** $HN{<}\begin{smallmatrix}C_6H_3(NH_2)\\C_6H_3(NH_2)\end{smallmatrix}{>}S$ übergeführt wird; letzteres giebt durch Oxydation mit Eisenchlorid das Lauth'sche Violett.

Das Thiodiphenylamin ist die Stammsubstanz der dem *Lauth*'schen *Violett* und dem sog. *Methylenblau* (von Caro) analogen schwefelhaltigen Farbstoffe. Dieselben sind zuerst durch Oxydation von p-Phenylendiaminen mit Eisenchlorid bei Gegenwart von H_2S dargestellt worden (Lauth'sche Reaction). Durch Reduction (Addition von 2 H-Atomen) entstehen aus ihnen die Leukofarbstoffe (siehe Rosanilin), welche Derivate des Diamidothiodiphenylamins darstellen. Letztere geben durch Oxydation mit $FeCl_3$ (durch Entziehung von 2 H-Atomen) wieder die Farbstoffe, in welchen wahrscheinlich eine Bindung zweier Stickstoffatome anzunehmen ist (Ber. **16**, 2896 u. **17**, 611).

Das **Lauth'sche Violett**, das Prototyp dieser Farbstoffe, entsteht aus Phenylendiamin mit $FeCl_3$ und H_2S; seine Leukobase $C_{12}H_{11}N_3S$ ist das Diamido-thiodiphenylamin (s. oben). Der Farbstoff (sein HCl-Salz) besitzt die Formel $C_{12}H_9N_3S.HCl$. Das **Methylenblau** wird aus p-Amido-dimethylanilin (= Dimethyl-p-phenylendiamin, S. 566) mit $FeCl_3$ und H_2S gewonnen; es scheint auch aus Tetramethyl-p-diamidodiphenylamin (S. 568) mit $FeCl_3$ und H_2S zu entstehen (v. Ber. **17**, 224). Sein HCl-Salz $C_{16}H_{18}N_3SCl$ bildet das im Handel in Form blauer Blättchen vorkommende *Methylenblau* oder *Echtblau*, welches das beständigste Baumwollenblau darstellt. Durch Reduction entsteht aus dem Methylenblau die Leukobase (das HCl-Salz) $C_{16}H_{19}N_3S.HCl$ Methylenweiss, welche wahrscheinlich das tetramethylirte Diamido-thiodiphenylamin (s. oben) darstellt (Ber. **17**, 619).

Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ entsteht durch Erhitzen von Dikaliumanilin (S. 558) oder Kaliumdiphenylamin mit Brombenzol. Es krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln, schmilzt bei 127° und destillirt unzersetzt. Löst sich in Schwefelsäure mit violetter, dann dunkelgrüner Farbe. Mit Säuren vermag es keine Salze zu bilden.

Säureanilide.

Wie durch Alkyle, so kann in den primären und secundären Anilinen 1 H-Atom der Amid- oder Imidgruppe auch durch Säureradicale ersetzt werden. Diese **Anilide** genannten Derivate entstehen nach ähnlichen Methoden wie die Säureamide der Fettreihe (v. S. 259): durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Aniline, ferner durch Erhitzen ihrer mit organischen Säuren gebildeten Salze:

$$\underset{\text{Essigsaures Anilin}}{C_6H_5.NH_3.O.CO.CH_3} = \underset{\text{Acetanilid.}}{C_6H_5.NH.CO.CH_3} + H_2O.$$

Die Säureanilide sind sehr beständig, meist unzersetzt destillirbar und können direct chlorirt, bromirt und nitrirt werden (v. S. 560). Durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit Salzsäure werden die Anilide wieder in ihre Componenten gespalten. Die secundären Anilide bilden ebenso wie die secundären Alkylanilide (S. 558) durch Einwirkung von salpetriger Säure **Nitrosaminderivate**:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>NH + NO_2H = \begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>N_NO + H_2O.$$

Dieselben geben mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosaminreaction, sind aber weit weniger beständig als die Nitrosoamine der secundären Aniline; durch Reductionsmittel wird in ihnen die Nitrosogruppe wieder abgespalten.

Formanilid $C_6H_5.NH.CHO$ entsteht beim Erwärmen von Anilin mit Ameisensäure, oder beim raschen Erhitzen mit Oxalsäure:

$$C_6H_5.NH_2 + C_2O_4H_2 = C_6H_5.NH.CHO + CO_2 + H_2O.$$

Es bildet in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen, schmilzt bei 46° und bleibt lange flüssig. Aus der wässerigen Lösung wird durch concentr. Natronlauge die krystallinische Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5\\CHO\end{matrix}\!\!>NNa$ gefällt, welche durch Wasser wieder in Formanilid und NaOH gespalten wird. Bei der Destillation mit conc. Salzsäure bildet Formanilid Benzonitril (in geringer Menge):

$$C_6H_5.NH.CHO = C_6H_5.CN + H_2O.$$

Beim Einleiten von trockenem HCl in Formanilid bei 100° entsteht Diphenyl-methenylamidin (S. 582). Durch Einwirkung von P_2S_5 auf Formanilid entsteht **Thioformanilid** $C_6H_5.NH.CHS$; weisse Nadeln, die bei 137° schmelzen, unter Zersetzung in H_2S und Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$.

Acetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_3$ wird durch mehrstündiges Kochen von Anilin und Eisessig (gleiche Molecüle) gewonnen (v. Ber. 15, 1977); die erstarrte feste Masse wird dann destillirt. Es bildet eine blättrig krystallinische Masse, schmilzt bei 114° und siedet unzersetzt bei 295°. Löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Durch Natrium entsteht Natriumacetanilid $C_6H_5.N(Na).C_2H_3O$. Beim Erhitzen von Acetanilid mit $ZnCl_2$ auf 270° entsteht das sog. Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$, ein Derivat des Chinolins. Durch Kochen von Anilin mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid entsteht Amidoacetophenon $CH_3.CO.C_6H_4.NH_2$ (Ber. 17, 1613).

Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Acetanilid entstehen zuerst Monosubstitutionsproducte (S. 560), aus welchen durch Verseifen die monosubstituirten Aniline erhalten werden. Monochloracetanilid (1, 4) schmilzt bei 162°, Dichloracetanilid schmilzt bei 140°; beide entstehen auch durch Einwirkung von Chlorkalklösung (mit Essigsäure angesäuert) auf Acetanilid. Das Monobromacetanilid (1, 4) schmilzt bei 165°, Dibromacetanilid bei 78°. p-Nitroacetanilid schmilzt bei 207° (Darstellung s. Ber. 17, 222).

Thioacetanilid $C_6H_5.NH.CS.CH_3$ (vgl. S. 262) krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die bei 75° schmelzen. Es löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgeschieden. *Alkylirte* Thioacetanilide, wie $C_6H_5.N(CH_3).CS.CH_3$, entstehen aus den Acetylverbindungen der secundären Aniline (wie Acetmethylanilid $C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_3$) beim Erhitzen mit P_2S_5 (Ber. 15, 528). **Thioacetmethylanilid** schmilzt bei 58—59° und siedet bei 290°.

Isomer mit ihnen sind die Derivate des hypoth. *Isothioacetanilids* $C_6H_5.N:C\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown SH\end{smallmatrix}$ (vgl. S. 262), welche durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkyljodiden auf Thioacetanilid gebildet werden (analog der Bildung der Phenylisothiourethane, S. 576, und der Phenylisothioharnstoffe, S. 578):

$$C_6H_5.NH.CS.CH_3 + CH_3J = \underset{\text{Methylisothioacetanilid}}{C_6H_5.N:C\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown S.CH_3\end{smallmatrix}} + HJ$$

Die Methylverbindung siedet bei 245°; die Aethylverbindung bei 250°. Beim Schütteln mit Salzsäure werden sie in HCl-Anilin und Thioessigsäureester $CH_3.CO.SR$ zerlegt.

Anilide zweiwerthiger Säuren.

Anilidoglycolsäure $C_6H_5.NH.CH_2.CO_2H$ oder **Phenylglycocoll** $CH_2\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$ entsteht aus Chlor- oder Bromessigsäure mit Anilin (2 Mol.) und schmilzt bei 126°. **Methylphenylglycocoll** $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO_2H$ entsteht aus Dimethylanilin und Jodessigsäure (S. 566).

In gleicher Weise entstehen aus Anilin mit Bromfettsäuren die höheren Anilidofettsäuren, wie **Anilidopropionsäure**. Dieselben (ihre Nitrile) können auch aus den Cyanhydrinen der Aldehyde mit Anilinen gebildet werden; so entsteht aus $CH_3.CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{smallmatrix}$ und Anilin Anilidopropionsäurenitril $CH_3.CH(NH.C_6H_5).CN$ (Ber. **15**, 2034).

Anilbrenztraubensäure $C_6H_5.N:C(CH_3).CO_2H$ entsteht aus Brenztraubensäure und Anilin (2 Mol.). Beim Kochen mit Wasser bildet sie die **Aniluvitoninsäure** $C_{11}H_9NO_2$, ein Derivat des Chinolins, welche mit Kalk destillirt ein Methylchinolin $C_9H_6(CH_3)N$ giebt (Ber. **16**, 2359).

Durch Erhitzen von Anilin mit Acetessigester auf 150° entsteht die **Phenyl-β-imidobuttersäure** $C_6H_5.N:C\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2.CO_2H\end{smallmatrix}$, welche bei 81° schmilzt und beim Stehen mit Schwefelsäure (durch Abspaltung von Wasser) glatt in γ-Oxychinaldin übergeführt wird (Ber. **17**, 541). In analoger Weise wirkt auf Acetessigester auch Phenylhydrazin (Ber. **17**, 546). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylimidobuttersäure entsteht **Anil-isonitrosoaceton** $C_6H_5N:C\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH(N.OH)\end{smallmatrix}$, das bei 180° schmilzt (Ber. **17**, 1637).

Anilide der Oxalsäure.

Oxanilid $C_2O_2\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$, Diphenyloxamid, wird durch Erhitzen von Anilin (2 Mol.) mit Oxalsäure (1 Mol.) auf 180° erhalten. Perlmutterglänzende Blättchen, die bei 245° schmelzen und gegen 320° sieden. Löst sich leicht in Benzol, schwer in heissem Alkohol.

Oxanilsäure $C_2O_2\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ entsteht durch Erhitzen von Anilin mit überschüssiger Oxalsäure. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich in heissem Wasser, reagirt sauer und verhält sich wie eine einbasische Säure.

Malonanilsäure $CH_2\begin{smallmatrix}\diagup CO.NH.C_6H_5\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$, durch Erhitzen von Anilin mit Malonsäure auf 105° erhalten, bildet mit PCl_5 ein Trichlorchinolin (Ber. **17**, 740).

Aehnliche Anilide sind auch aus Bernsteinsäure, Pyroweinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure etc. erhalten worden. Das sehr leicht durch Destillation von Anilin mit Phtalsäureanhydrid entstehende Phtalanil $C_6H_5.N\begin{smallmatrix}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown CO\diagup\end{smallmatrix}C_6H_4$ schmilzt bei 205° und eignet sich zu verschiedenen weitern Umwandlungen (Ann. **210**, 267).

Anilide der Kohlensäure.

Diphenylharnstoff $CO\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$, **Carbanilid**, entsteht: durch Einwirkung von Phosgengas auf Anilin (Ber. **16**, 2301):

$$COCl_2 + 2C_6H_5.NH_2 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2HCl;$$

durch Vereinigung von Carbanil (S. 574) mit Anilin:

$$CO:N.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5 = CO(NH.C_6H_5)_2;$$

durch Einwirkung von Quecksilberoxyd oder von alkoholischem KOH auf Diphenylsulfharnstoff (S. 578):

$$CS(NH.C_6H_5)_2 + HgO = CO(NH.C_6H_5)_2 + HgS;$$

durch Erhitzen von Anilin (3 Th.) mit Harnstoff (1 Th.) auf 150—180°:

$$CO(NH_2)_2 + 2NH_2.C_6H_5 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2NH_3.$$

Am leichtesten erhält man es durch Erhitzen von Monophenylharnstoff mit Anilin auf 190° (Ber. **9**, 820).

Das Carbanilid bildet seideglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind. Schmilzt bei 235° und destillirt gegen 260°. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Anilin und Harnstoff. Beim Erhitzen mit Natriumaethylat auf 220° entsteht Triphenylguanidin (Ber. **16**, 2301).

Durch Einleiten von $COCl_2$ in die Lösung von Diphenylamin in Chloroform entsteht das sog. Diphenylharnstoffchlorid $(C_6H_5)_2N.COCl$, das in weissen Blättchen krystallisirt, bei 85° schmilzt und mit alkoh. Ammoniak bei 100° den unsymm. **Diphenylharnstoff** $CO\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_5)_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$ bildet. Lange Nadeln, die bei 189° schmelzen und beim Destilliren in Diphenylamin und Cyansäure zerfallen. Erhitzt man das Chlorid mit Anilin, so entseht **Triphenylharnstoff** $CO\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_5)_2\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$, bei 136° schmelzende Nadeln; mit Diphenylamin entsteht der **Tetraphenylharnstoff** $CO\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_5)_2\\ \diagdown N(C_6H_5)_2\end{smallmatrix}$, bei 183° schmelzende Krystalle.

Phenylharnstoff $CO\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, **Carbanilamid**, entsteht ähnlich den alkylirten Harnstoffen (vgl. S. 387): beim Einleiten von Cyansäure-Dämpfen in Anilin: $CO:NH + C_6H_5.NH_2 = CO\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$ und durch Einwirkung von Ammoniak auf Carbanil:

$$CO:N.C_6H_5 + NH_3 = CO\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}.$$

Am leichtesten erhält man es durch Verdampfen der wässerigen Lösung von HCl-Anilin und isocyansaurem Kalium (Ber. 9, 820). Es bildet in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die bei 144—145° schmelzen. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Anilin, Ammoniak und Cyanursäure zerlegt.

Bei der Einwirkung der isocyansauren Ester auf Anilin entstehen alkylirte Phenylharnstoffe, wie $CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix}$, Aethylphenylharnstoff.

Glycolylphenylharnstoff $CO\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5).CH_2 \\ \diagdown NH\text{———}CO\end{matrix}$, **Phenylhydantoïn** (v. S. 390) entsteht beim Erhitzen von Phenylglycocoll (S. 571) mit Harnstoff auf 160°; feine Nadeln, die bei 191° schmelzen.

Carbanilsäure $CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown OH\end{matrix}$, **Phenylcarbaminsäure**, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihre Ester, **Phenylurethane** (vgl. S. 381) genannt, entstehen durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Anilin oder von Carbanil auf Alkohole:

$$CO{:}N.C_6H_5 + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Der Aethylester bildet bei 52° schmelzende Nadeln und siedet bei 237° unter theilweiser Zersetzung in $CO{:}N.C_6H_5$ und $C_2H_5.OH$, die sich beim Stehen wieder verbinden. Beim Erhitzen mit Kalilauge oder mit Anilin entsteht Diphenylharnstoff.

Carbanil $CO{:}N.C_6H_5$, Isocyansäure-phenyl, entsteht durch Destillation von Oxanilid oder besser von Carbanilsäureestern mit P_2O_5. Sehr leicht gewinnt man es durch Leiten von Phosgen $COCl_2$ in geschmolzenes HCl-Anilin (Ber. **17**, 1284) Es bildet eine bewegliche, bei 163° siedende Flüssigkeit, von scharfem, zu Thränen reizendem Geruch. Das Carbanil verhält sich ganz analog den Isocyansäureestern (vgl. S. 296). Mit Wasser bildet es Diphenylharnstoff. Mit Ammoniak entsteht Carbanilamid $CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$; mit den Aminen entstehen entsprechende Alkylverbindungen. Mit den Alkoholen verbindet sich Carbanil zu Estern der Carbanilsäure.

Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$, Phenylcarbylamin, isomer mit Benzonitril $C_6H_5.CN$ (vgl. S. 309), entsteht durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin in einer Lösung von alkoh. Kali (Ber. **10**, 1096), ferner beim Destilliren von Diphenyl-methenylamidin (S. 582) und von Thioformanilid $C_6H_5.NH.CSH$. Eine blausäureähnlich, stark riechende Flüssigkeit, die gegen 167° unter theilweiser Zersetzung siedet. Es ist dichroïsch: im reflectirten Lichte blau, im durchgehenden grün. Durch Alkalien wird es nicht verändert, durch Säuren aber in Anilin und Ameisensäure zerlegt. Auf 220° erhitzt geht es in das isomere Benzonitril $C_6H_5.CN$ über. Mit H_2S vereinigt es sich zu Thioformanilid (S. 570).

Phenylsenföl, Sulfcarbanil $CS:N.C_6H_5$ (vgl. S. 302), entsteht aus Diphenylsulfharnstoff (S. 577) durch Kochen mit Schwefelsäure oder conc. Salzsäure, oder am besten mit conc. Phosphorsäurelösung (Ber. **15**, 986):

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix} = CS:N.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5;$$

ferner durch Einwirkung von alkoh. Jodlösung (neben Triphenylguanidin, Ber. **9**, 812) oder von $CSCl_2$ auf Anilin.

Das Phenylsenföl ist eine farblose, senfölartig riechende Flüssigkeit, die bei 222° siedet. Beim Erhitzen mit reducirtem Kupfer oder mit Zinkstaub wird es in Benzonitril verwandelt:

$$C_6H_5.N:CS + Cu = C_6H_5.CN + CuS.$$

Es beruht hierauf ein Verfahren die Gruppe NH_2 durch CO_2H zu ersetzen, indem man die Aniline successive in Sulfharnstoffe, Senföle, Nitrile und Säuren überführt. Auch durch directes Erhitzen von Diphenylsulfharnstoff mit Zinkstaub entsteht neben Anilin Benzonitril (Ber. **15**, 2505).

Allen seinen Reactionen nach verhält sich das Phenylsenföl analog den Senfölen der Fettreihe. Beim Erhitzen mit wasserfreien Alkoholen auf 120°, oder durch Einwirkung alkoh. Kalisösung entstehen Phenylsulfurethane (vgl. S. 383):

$$CS:N.C_6H_5 + C_2H_5.OH = CS\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Mit Ammoniak, den Aminen und den Anilinen verbindet es sich zu Phenylsulfharnstoffen.

Das dem Phenylsenföl isomere **Rhodanphenyl** $C_6H_5.S.CN$ entsteht durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf schwefelsaures Diazobenzol (s. dieses) und von Cyanchlorid auf das Bleisalz des Phenylmercaptans:

$$(C_6H_5.S)_2Pb + 2CNCl = 2C_6H_5.S.CN + PbCl_2.$$

Es bildet eine farblose, bei 231° siedende Flüssigkeit und reagirt ganz analog den Rhodanestern (vgl. S. 301).

Isomer mit Rhodanphenyl und Phenylsenföl ist die vom o-Amidothiophenol $C_6H_4\begin{matrix}\diagup SH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ derivirende Base, das Methenylamidothiophenol $C_6H_4\begin{matrix}\diagup S \diagdown \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}CH$ (s. Amidophenole).

Derivate der *Dithiocarbaminsäure* (v. S. 382).

Phenyldithiocarbaminsäure $CS\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown SH\end{matrix}$. Ihr Kaliumsalz entsteht beim Kochen von xanthogensaurem Kalium (S. 379) mit Anilin und Alkohol und bildet goldgelbe Krystalle. Die Säure, aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt in Anilin und CS_2. Ihre Ester — die normalen Dithiourethane (s. S. 382 und Ber.

15, 563) — entstehen beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Mercaptanen:

$$C_6H_5.N:CS + CH_3.SH = C_6H_5.NH.CS.S.CH_3;$$

ferner aus den Alkylverbindungen des Diphenylisothioharnstoffs beim Erhitzen mit CS_2 (s. S. 579). Der Methylester schmilzt bei 87—88°; der Aethylester **(Phenyldithiourethan)** bei 60°.

Diese Dithiourethane zersetzen sich beim Erhitzen wieder in Phenylsenföl und Mercaptane. Sie lösen sich in Alkalien und spalten beim Erwärmen Mercaptane ab (Ber. 15, 1305).

Völlig alkylirte Dithiourethane, in denen auch der Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, entstehen in analoger Weise wie die Monoalkylderivate, durch Erhitzen der alkylirten Diphenylamidinthioalkyle (S. 578) mit CS_2 auf 150°. **Aethylphenyldithiourethan** $CS\begin{smallmatrix}\diagup N(C_2H_5).C_6H_5\\ \diagdown S.C_2H_5\end{smallmatrix}$ schmilzt bei 68,5° und siedet gegen 310°. Diese Verbindungen sind sehr beständig, lösen sich nicht mehr in Alkalien und werden durch HgO oder alkalische Bleilösung nicht entschwefelt. Beim Erhitzen mit Methyljodid bilden sie, ähnlich dem Phenylsulfurethan und Diphenylthioharnstoff (S. 578) sog. Additionsproducte (Ber. 15, 568 u. 1308).

Eine analoge Verbindung ist das aus dem Diphenylamidinthioaethylen (S. 579) durch Erhitzen mit CS_2 entstehende **Phenyldithiocarbaminsäure-aethylen** $CS\begin{smallmatrix}\diagup N-C_6H_5\\ \diagdown S-C_2H_4\end{smallmatrix}$ (Ber. 15, 345).

Derivate der *Sulfcarbaminsäure* $CS\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, *Thiocarbaminsäure* $CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown SH\end{smallmatrix}$ und der hypoth. *Imidothiocarbonsäure* $NH:C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown SH\end{smallmatrix}$ (v. S. 383).

Phenylsulfcarbaminsäure-aethylester, Phenylsulfurethan $CS\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix}$ (Phenylxanthogenamid) (Ber. 15, 1307) entsteht (analog den Alkylsulfurethanen, S. 383) beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Alkohol (Ber. 15, 2164):

$$C_6H_5.N:CS + C_2H_5.OH = C_6H_5.NH.CS.O.C_2H_5.$$

Er schmilzt bei 71—72° und zerfällt beim Destilliren wieder in Phenylsenföl und Alkohol. Er löst sich ähnlich den Phenylthioharnstoffen in Alkalien und bildet auch mit Hg, Ag und Pb Metallverbindungen.

Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Metallverbindungen (nicht aber auf die freien Phenylsulfurethane) entstehen Alkylverbindungen der *Phenylimidothiocarbonsäure* (s. oben), die *Phenylisothiourethane*, indem die Reaction wahrscheinlich analog wie bei den Thioacetaniliden (S. 571) und den Phenylsulfharnstoffen (S. 578) verläuft:

$$C_6H_5.NK.CS.O.C_2H_5 + CH_3J = C_6H_5.N:C\langle{}^{O.C_2H_5}_{S.CH_3} + KJ.$$

Die Methylverbindung (Phenylimido-aethylthiocarbonmethyl) ist flüssig und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 260°. Die Aethylverbindung schmilzt bei 30° und siedet bei 278—280°.

Diese Alkylverbindungen sind in conc. Salzsäure löslich und werden durch Wasser wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Salzsäure werden sie wieder in Phenylsulfurethan und Alkylchloride gespalten, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° in Anilin und Thiokohlensäureester, wie $CO\langle{}^{O.C_2H_5}_{S.CH_3}$.

Die Ester der *Phenylthiocarbaminsäure* (siehe oben), wie $CO\langle{}^{NH.C_6H_5}_{S.CH_3}$, entstehen aus den Diphenylamidinthioalkylen (S. 578) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° (Ber. 15, 339).

Der Methylester schmilzt bei 83—84°; der Aethylester bei 73°. Beim Erwärmen mit Alkalien zerfallen sie in Anilin, CO_2 und Mercaptane.

Ein Derivat der Phenylthiocarbaminsäure ist auch das sog. **Phenylsenfölglycolid** $CO\langle{}^{N(C_6H_5).CO}_{S\text{———}CH_2}$ (v. S. 395), welches beim Erhitzen von Phenylsenföl oder Phenylthiourethan mit Chloressigsäure und Alkohol auf 160°, ferner beim Kochen von Diphenylthiohydantoïn und (Ortho) Phenylthiohydantoïn (S. 579) mit Salzsäure entsteht (Ber. 14, 1663). Es krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen, schmilzt bei 148° und zerfällt beim Kochen mit Baryt in Anilin, CO_2 und Thioglycolsäure.

Phenylsulfharnstoff $CS\langle{}^{NH.C_6H_5}_{NH_2}$, Sulfcarbanilamid (vgl. S. 393), entsteht durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Ammoniak $CS:N.C_6H_5 + NH_3 = CS\langle{}^{NH.C_6H_5}_{NH_2}$. Es krystallisirt in Nadeln, die bei 154° schmelzen und bildet mit $PtCl_4$ ein Doppelsalz. Beim Kochen mit Silbernitrat wird S durch O ersetzt und entsteht Phenylharnstoff.

Diphenylsulfharnstoff $CS\langle{}^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$, **Sulfcarbanilid**, entsteht durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Anilin in alkoh. Lösung:

$$CS:N.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5 = CS\langle{}^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$$

und wird durch Kochen von Anilin (1 Mol.) mit CS_2 und alkoh. Kali (1 Mol.) gewonnen:

$$CS_2 + 2NH_2.C_6H_5 = CS(NH.C_6H_5)_2 + SH_2;$$

das Product wird in verdünnte Salzsäure gegossen, der Alkohol verdampft und die Masse aus Alkohol krystallisirt.

Der Diphenylsulfharnstoff bildet farblose glänzende Blättchen, schmilzt bei 154° und löst sich leicht in Alkohol. Bei der Einwirkung von alkoholischer Jodlösung entsteht aus ihm Sulfcarbanil und Triphenylguanidin. Durch Kochen mit conc. Salzsäure oder Phosphorsäure wird es in Phenylsenföl und Anilin gespalten (S. 575); die gemischten Sulfharnstoffe, mit zwei verschiedenen Benzolresten, aus Phenylsenfölen mit Anilinen entstehend (s. oben), zerfallen hierbei in je zwei Senföle und zwei Aniline (Ber. **16**, 2016).

Beim Kochen von Diphenylsulfharnstoff mit alkoh. Natron oder Quecksilberoxyd wird S durch O ersetzt, unter Bildung von Diphenylharnstoff (S. 573); dagegen wird aus Monophenylsulfharnstoff H_2S abgespalten und Phenylcyanamid gebildet (vgl. S. 394). In wasserfreier Lösung (Benzol) entsteht durch HgO Carbodiphenylimid (S. 582).

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd wird S durch NH ersetzt, unter Bildung von Diphenylguanidin (vgl. S. 394):

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad C(NH)\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix};$$

mit Anilinen entstehen in gleicher Weise Triphenylguanidine.

Phenyl- und Diphenylsulfharnstoff lösen sich in Alkalien, indem wahrscheinlich durch Ersetzung des Wasserstoffs einer Imidgruppe (ähnlich wie beim Thioacetanilin $C_6H_5.NH.CS.CH_3$ — S. 571) Metallverbindungen entstehen, die jedoch nicht isolirt werden konnten; durch Säuren werden die Phenylharnstoffe wieder ausgeschieden.

Tetraphenylsulfharnstoff $CS\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)_2 \\ \diagdown N(C_6H_5)_2\end{matrix}$ entsteht durch Erhitzen von symm. Tetraphenylguanidin (S. 581) mit CS_2. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln und schmilzt bei 195° (Ber. **15**, 1530).

Derivate des hypoth. *Isothioharnstoffs* $\begin{matrix}NH_2 \diagdown \\ NH \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.SH$ (Imidocarbaminthiosäure, Amidinthiohydril) (v. S. 392).

Die Diphenylthioalkylderivate desselben (ihre Haloidsalze) entstehen (ähnlich der Bildung der Isothioacetanilide, S. 543) aus Diphenylsulfharnstoff durch Einwirkung von Aetzkali und Alkyljodiden oder besser beim Erwärmen mit Alkyljodiden (bromiden) in alkoh. Lösung (Ber. **14**, 1489 u. 1755):

$$\begin{matrix}C_6H_5NH \diagdown \\ C_6H_5NH \diagup\end{matrix}CS + C_2H_5J = \begin{matrix}C_6H_5.NH \diagdown \\ C_6H_5.N \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.S.C_2H_5 + HJ$$

Diphenylsulfharnstoff — Diphenylamidinthioaethyl.

Durch Alkalien werden aus den Haloidsalzen die freien Basen

abgeschieden, die in Alkohol löslich sind und mit 1 Aeq. der Säuren sich zu krystallinischen Salzen verbinden.

Die Methylverbindung (**Diphenylamidinthiomethyl**) schmilzt bei 110°. Die Aethylverbindung schmilzt bei 73°. Beim Erwärmen mit alkoh. Kali zerfällt sie in Diphenylharnstoff und Kaliummercaptid:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6N_5.N\end{matrix}\right\rangle C.S.C_2H_5 + KOH = \left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.NH\end{matrix}\right\rangle CO + C_2H_5.SK.$$

Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 120° entstehen Diphenylguanidin (S. 581) und Mercaptan:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.N\end{matrix}\right\rangle C.S.C_2H_5 + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.N\end{matrix}\right\rangle C.NH_2 + C_2H_5.SH.$$

Beim Destilliren zerfallen die Alkylverbindungen in Carbodiphenylimid $\left.\begin{matrix}C_6H_5.N\\C_6H_5.N\end{matrix}\right\rangle C$ (S. 582) und Mercaptan; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° in Phenylthiocarbaminsäureester (S. 577) und Anilin:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.N\end{matrix}\right\rangle C.S.CH_3 + H_2O = C_6H_5.NH.CO.S.CH_3 + C_6H_5.NH_2.$$

Beim Erhitzen mit CS_2 auf 160° entstehen neben Phenylsenföl Phenyldithiocarbaminsäureester (Ber. **15**, 338):

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.N\end{matrix}\right\rangle C.S.CH_3 + CS_2 = C_6H_5.NH.CS.S.CH_3 + C_6H_5N{:}CS.$$

Die beiden letzteren Spaltungsweisen sind denen der Amidine (S. 314) ganz analog.

Erhizt man die Diphenylamidinthioalkyle mit Alkyljodiden, so entstehen Alkylderivate derselben, wie $\left.\begin{matrix}C_6H_5.N(CH_3)\\C_6H_5.N\end{matrix}\right\rangle C.S.C_2H_5$, welche mit CS_2 die dialkylirten Dithiourethane geben (S. 576).

Aehnlich wie mit den Alkylhaloiden reagirt Diphenylsulfharnstoff auch mit Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$. Mit Aethylenbromid entsteht das den alkylirten Diphenylamidinthioalkylen analoge **Diphenylamidinthioaethylen** $\left.\begin{matrix}C_6H_5.N-C_2H_4\\C_6H_5.N{=}C.S\end{matrix}\right\rangle$, welches mit CS_2 erhitzt Phenyldithiocarbaminsäure-aethylen bildet (s. S. 576).

Bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Diphenylthioharnstoff entstehen in analoger Weise (Ann. **207**, 128):

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.N\end{matrix}\right\rangle C.S.CH_2.CO_2H \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_6H_5.N\diagdown\!\!-\!\!-\!\!-CO\\C_6H_5.N{\gg}C.S.CH_2\end{matrix}$$

Diphenylthiohydantoïnsäure (Diphenylamidinthioglycolsäure)	Diphenylthiohydantoïn (Diphenylamidinthioglycolid),

die Diphenylderivate des sog. Thiohydantoïns und der Thiohydantoïnsäure (v. S. 395).

thioglycolid)
zt bei 176°.
en Alkylver-
hioglycolsäure
ilin und sog.

lten.

Phenylamidin-
Amidine aus
nwirken von
und Rhodan-

$.CO_2H$
schmilzt bei
säure zerfällt

$C_9H_{10}N_2SO_2$
Phenylthio-
1660):

$O_2H + HCl$.
Alkalien und
teht aus ihr

welches bei

oracetylanilid
t verdünnter
sog. Phenyl-

en, oder rich-
titution nach
ahren Phenyl-
nföl mit Gly-
24):

$+ H_2O$
ntoïn.
ntsprechenden
mit Bleioxyd

Guanidinderivate (vgl. S. 315).

Diphenylguanidin $HN:C<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$ (Melanilin) entsteht auch durch Einwirkung von CNCl auf trockenes Anilin und durch Kochen von Cyananilid $C_6H_5.NH.CN$ mit HClAnilin. Krystallisirt in langen Nadeln, die bei 147° schmelzen. Es ist eine einsäurige Base und bildet krystallinische Salze. Durch CS_2 wird es in Sulfcarbanilid und Rhodanwasserstoff (das sich mit einem zweiten Mol. Diphenylguanidin verbindet) zersetzt:

$$NH:C<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5} + CS_2 = CS<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5} + CNSH.$$

α-Triphenylguanidin $C_6H_5.N:C<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$ entsteht beim Erhitzen von Diphenylharnstoff und von Diphenylsulfharnstoff für sich oder mit reducirtem Kupfer auf 140°. Am leichtesten gewinnt man es durch Erwärmen der alkoholischen Lösung von Diphenylsulfharnstoff und Aniliu mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd (oder durch Kochen derselben mit Jodlösung):

$$CS<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5} + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.N:C<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5} = SH_2.$$

Das Triphenylguanidin krystallisirt in rhombischen Prismen, schmilzt bei 143° und ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, aber leicht in Alkohol. Es ist eine einsäurige Base und bildet gut krystallisirende Salze. Beim Erhitzen mit CS_2 ersetzt es sich umgekehrt in Diphenylsulfharnstoff und Phenylsenföl.

Das isomere **β-Triphenylguanidin** ist durch Erhitzen von Cyananilid mit HCl-Diphenylamin erhalten worden:

$$C_6H_5.NH.CN + NH(C_6H_5)_2 = C{\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)_2 \\ = NH \\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix}}.$$

Krystallisirt in grossen Tafeln, die bei 131° schmelzeu (vergl. Ann. **192**, 9). Mit CS_2 erhitzt zersetzt es sich in Diphenylamin, Phenylsenföl und Rhodanwasserstoff.

Symm. **Tetraphenylguanidin** $NH:C<^{N(C_6H_5)_2}_{N(C_6H_5)_2}$ entsteht durch Einwirkung von CNCl auf Diphenylamin bei 170°. In Wasser unlösliche Krystalle, die bei 130° schmelzen.

Cyanamid- und Cyanderivate.

Cyananilid $C_6H_5.NH.CN$, Phenylcyanamid (v. S. 311) entsteht durch Einleiten von CNCl in die gekühlte alkoholische Lösung von Anilin, und durch Erwärmen von Phenylsulfharnstoff mit Bleioxyd. Krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei 36° schmelzen; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Verbindet

sich nicht mit Säuren. Beim Stehen geht es in das polymere Triphenymelamin $(C_6H_5.N)_3H_3C_3N_3$ über (vergl. S. 312), das bei 162⁰ schmelzende Prismen bildet. Mit H_2S bildet es Phenylsulfharnstoff.

Carbodiphenylimid $C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow N.C_6H_5}{\searrow N,C_6H_5}$ entsteht durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Lösung von Diphenylsulfharnstoff in Benzol, wobei direct SH_2 entzogen wird (vergl. S. 578); ferner durch Destillation von α-Triphenylguanidin, wobei Anilin abgespalten wird. Eine dicke Flüssigkeit, die bei 330^0 siedet. Beim Stehen polymerisirt es sich zu einer porzellanartigen Masse, die bei 170^0 schmilzt. Durch Aufnahme von Wasser (beim Kochen mit Alkohol) bildet es Diphenylharnstoff; mit H_2S verbindet es sich zu Diphenylsulfharnstoff; mit Anilin entsteht α-Triphenylguanidin.

Amidinderivate (v. S. 314 u. Benzenylamidine).

Ausser nach den S. 314 erwähnten Methoden entstehen die phenylirten Amidine auch durch Einwirkung von PCl_3 oder Salzsäure auf das Gemenge von Anilin mit Säureaniliden:

$$\underset{\text{Formanilid}}{C_6H_5.NH.CHO} + C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Diphenyl-methenylamidin.}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.NH\searrow}{C_6H_5.N\nearrow}CH} + H_2O$$

$$\underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5.NH.CO.CH_3} + C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Diphenyl-aethenylamidin.}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.NH\searrow}{C_6H_5.N\nearrow}C.CH_3} + H_2O$$

Ferner beim Einleiten von HCl in Anilide oder beim Erhitzen derselben mit HCl-Salzen der Aniline (Ber. **15**, 208 u. 2449). Sie sind schwache Basen und vereinigen sich mit 1 Aeq. Salzsäure zu Salzen. Beim Kochen mit Alkohol zerfallen sie in Anilin und Säureanilide.

Diphenyl-methenylamidin (Methenyldiphenyldiamin) entsteht auch beim Erhitzen von Anilin mit Chloroform oder Ameisensäure auf 180^0, und beim Kochen von Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$ mit Anilin. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 135^0 und destillirt gegen 250^0, unter theilweiser Zersetzung in $C_6H_5.NC$ und Anilin.

Diphenyl-aethenylamidin schmilzt bei 131^0. **Phenylaethenylamidin** $C_6H_5.N:C(NH_2).CH_3$, aus Acetonitril und HCl-Anilin (s. S. 314) ist flüssig.

Zu den Amidinen können ferner auch die aus den Phenylendiaminen der Orthoreihe entstehenden sog. Anhydro- und Aldehydinbasen (S. 588) gerechnet werden (s. ferner Benzenylamidin).

Phosphorverbindungen.

Den Amidverbindungen des Benzols entspricht eine Reihe von Phosphorverbindungen.

Phenylphosphin $C_6H_5.PH_2$ entsteht durch Einwirkung von HJ auf Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$. Es ist eine äusserst widerlich riechende Flüssigkeit, die im Wasserstoffstrom bei 160° siedet. Sinkt in Wasser unter und löst sich nicht in Säuren. An der Luft oxydirt es sich zu Phosphenyloxyd $C_6H_5.PH_2O$, eine in Wasser leicht lösliche krystallinische Masse. Mit HJ vereinigt sich Phenylphosphin zu dem Jodid $C_6H_5.PH_3J$, aus welchem durch Wasser wieder Phenylphosphin abgeschieden wird.

Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$ entsteht beim Durchleiten eines Gemenges der Dämpfe von Benzol mit PCl_3 durch rothglühende Röhren, beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit PCl_3, ferner von Benzol und PCl_3 mit $AlCl_3$. Es bildet eine an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 222° siedet; sp. Gew. 1,319 bei 20°. Mit Chlor verbindet es sich zu dem Tetrachlorid $C_6H_5.PCl_4$, das bei 73° schmilzt. Mit Sauerstoff entsteht das Oxychlorid $C_6H_5.PCl_2O$, eine bei 260° siedende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Wasser entsteht aus dem Dichlorid die sog. Phosphenylige Säure $C_6H_5.PHO.OH$ (bei 70° schmelzend), während das Tetrachlorid die Phosphenylsäure $C_6H_5.PO(OH)_2$ bildet, welche in bei 158° schmelzenden Blättchen krystallisirt (v. S. 148).

Durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Phenylphosphin entsteht das **Phosphobenzol** $C_6H_5.P:P.C_6H_5$, welches dem Azobenzol $C_6H_5.N:N.C_6H_5$ entspricht.

Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ entsteht aus Diphenylphosphorchlorid und bildet ein bei 280° siedendes Oel (Ber. 15, 801). Diphenylphosphorchlorid $(C_6H_5)_2PCl$, aus Quecksilberdiphenyl und Phosphenylchlorid, siedet bei 320°.

Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$ entsteht aus $C_6H_5.PCl_2$ und Brombenzol oder aus PCl_3 und Brombenzol durch Einwirkung von Natrium (Ber. 15, 1610); krystallisirt in grossen Tafeln, schmilzt bei 75° und siedet gegen 360°.

Ganz ähnliche Phosphorverbindungen wie Benzol bilden auch Toluol, Xylol und Naphtalin. Ferner existiren den Phosphorverbindungen analoge Arsenverbindungen.

Siliciumphenylchlorid $C_6H_5.SiCl_3$ ist durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit $SiCl_4$ auf 300° erhalten worden. Es bildet eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 197° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich zu der Verbindung $C_6H_5.SiO.OH$, welche man als Benzoësäure betrachten kann, in der 1C durch Si ersetzt ist — daher Silicobenzoësäure genannt. Mit Alkohol entsteht der Triaethylaether $C_6H_5.Si(O.C_2H_5)_3$, eine bei 237° siedende Flüssigkeit. Mit Zinkaethyl entsteht aus dem Chlorid Siliciumphenyltriaethyl $C_6H_5.Si(C_2H_5)_3$, eine bei 230° siedende Flüssigkeit.

Die Arsen- und Siliciumverbindungen bilden den Uebergang zu den Metallorganischen Verbindungen (vergl. S. 171), von denen indessen in der Benzolreihe nur die Zinn- und Quecksilberverbindungen bekannt sind.

Quecksilberdiphenyl $(C_6H_5)_2Hg$ entsteht durch längeres Behandeln einer Lösung von Brombenzol in Benzol mit flüssigem Natriumamalgam; Zusatz von etwas Essigaether erleichtert die Reaction (vergl. S. 176). Es krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, schmilzt bei 120° und ist sublimirbar. Am Licht färbt es sich gelb. Es löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und Alkohol; in Wasser ist es unlöslich. Beim Destilliren zersetzt es sich grösstentheils in Diphenyl, Benzol und Quecksilber. Durch Säuren wird es unter Bildung von Benzol und Quecksilbersalzen zersetzt. Durch Einwirkung der Halogene (1 Mol.) entstehen die Haloidverbindungen, wie $C_6H_5.HgJ$, aus welchen durch feuchtes Silberoxyd das Hydroxylderivat $C_6H_5.Hg.OH$ gebildet wird, — ein krystallinischer, stark alkalischer Körper, der Ammoniak aus Ammoniumsalzen ausscheidet.

Homologe Aniline.

Die Homologen des Anilins werden, ähnlich dem Anilin, durch Reduction der Nitroderivate der homologen Benzole erhalten. In der Technik werden die Methylhaltigen Homologen (Toluidin, Xylidine, Cumidine) auch durch Erhitzen von HCl-Dimethylanilin oder -Methyltoluidin auf 300° in Autoclaven gewonnen (v. S. 558).

Toluidine $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$. Die 3 isomeren Toluidine entstehen durch Reduction der entsprechenden 3 Nitrotoluole. Das rohe käufliche, durch Reduction von gewöhnlichem Nitrotoluol erhaltene Toluidin (s. S. 553), besteht aus dem Gemenge von festem Para- und flüssigem Orthotoluidin, von denen ersteres bei starkem Abkühlen auskrystallisirt.

Um das Orthotoluidin von dem gelöst gebliebenen Paratoluidin zu trennen, verwandelt man sie durch Erhitzen mit Eisessig in die Acetylverbindungen, löst letztere in 4 Th. conc. Essigsäure und fügt 80 Th. Wasser hinzu: hierbei wird das Acetparatoluid gefällt, während die Orthoverbindung gelöst bleibt. Ein technisches Verfahren zur Trennung von o- und p-Toluidin (auch von Anilin) beruht auf dem verschiedenen Verhalten ihrer HCl-Salze gegen Natriumphosphat (Ber. **16**, 908).

Durch directe Oxydation werden die Toluidine, ähnlich

wie Anilin, meist in Azoverbindungen übergeführt; wenn aber die Amidogruppe Säureradicale enthält, so können diese Säuretoluide mittelst Kaliumpermanganat oxydirt und durch Verseifen aus ihnen Amidobenzoësäuren erhalten werden. Ferner können die Säuretoluide, ähnlich wie die Anilide, chlorirt, bromirt und nitrirt werden; hierbei stellt sich die substituirende negative Gruppe stets neben die Amidogruppe (in die Orthostellung). Durch Verseifen dieser Toluide erhält man substituirte Toluidine.

Paratoluidin (1, 4), aus festem Paranitrotoluol, krystallisirt in grossen Tafeln, schmilzt bei 45° und siedet bei 198°. Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Die Acetylverbindung $C_7H_7.NH.C_2H_3O$ schmilzt bei 147° und siedet gegen 306°. Das Formyltoluid $C_7H_7.NH.CHO$ entsteht durch Destillation von Toluidin mit Oxalsäure (S. 570); mit conc. Salzsäure destillirt bildet es (1, 4)-Tolunitril, welches Terephtalsäure giebt.

Methyl- und Dimethyl-paratoluidin sieden bei 208°.

Orthotoluidin (1, 2) (Pseudotoluidin) erstarrt nicht bei —20° und siedet bei 199°; sp. Gew. 1,00 bis 16°. Wird durch Chlorkalklösung und Salzsäure violett gefärbt; ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure färbt es blau. Eisenchlorid scheidet aus der HCl-Lösung einen blauen Körper (Toluidinblau) ab. Seine Acetverbindung schmilzt bei 107° und bildet durch Oxydation mit $KMnO_4$ und Verseifen Orthoamidobenzoësäure (Ber. **14**, 263).

Metatoluidin (1, 3), aus Metanitrotoluol und aus Metanitrobenzaldehyd (v. Ber. **15**, 2009) erstarrt nicht bei —13°, hat das sp. Gew. 0,998 bei 25° und siedet bei 197°. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 65°.

Ditolylamin $(C_6H_4.CH_3)_2NH$ entsteht ähnlich dem Diphenylamin (S. 567) durch Erhitzen von HCl-Toluidin mit Toluidin. Ein krystallinischer Körper, der gegen 360° siedet.

Xylidine $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$.

Von den 6 möglichen Isomeren sind 5 bekannt. Das im Handel vorkommende, aus Dimethylanilin gewonnene Xylidin, welches zur Darstellung rother Azofarbstoffe dient, besteht hauptsächlich aus *Amido-paraxylol;* es siedet bei 216—218° und bildet ein schwerlösliches Nitrat (Ann. **215**, 168). *Orthoxylidin* (1, 2, 4), aus Nitroorthoxylol, schmilzt bei 49° und siedet bei 226° (Ber. **17**, 159).

Amidotrimethylbenzole $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$. Das in der Technik durch Erhitzen von HCl-Xylidin mit Methylalkohol gewonnene Product, das zur Darstellung rother Azofarbstoffe dient, enthält Cumidin und Mesidin (Ber. **16**, 1011 u. 2895). Das *Cumidin* entsteht auch aus Nitropseudocumol; es schmilzt bei 63°, siedet bei

235° und bildet ein schwerlösliches Nitrat. ***Mesidin***, Amidomesitylen, entsteht auch aus Nitromesitylen und siedet bei 227°.

Homologe des Anilins mit höheren Alkylen werden leicht durch Erhitzen von Anilin mit Fettalkoholen und $ZnCl_2$ auf 260—280° gewonnen (v. S. 559); das Alkyl stellt sich hierbei zur Amidogruppe in die Parastellung. p-**Amidoaethylbenzol** $C_6H_4(C_2H_5).NH_2$, auch aus Nitroaethylbenzol erhalten (Ber. **17**, 767) siedet bei 214°. **Amidopropylbenzol** $C_6H_4(C_3H_7).NH_2$ siedet bei 325°, die Isopropylverbindung bei 217° (Ber. **17**, 1231). **Amidoisobutylbenzol** $C_6H_4(C_4H_9).NH_2$ entsteht leicht durch Erhitzen von HCl-Anilin mit Isobutylalkohol auf 230° (Ber. **14**, 1472) und siedet bei 231°.

Diamidoverbindungen.

Die **Diamidobenzole** oder **Phenylendiamine** $C_6H_4(NH_2)_2$ werden aus den 3 Dinitrobenzolen oder Nitroanilinen (S. 562) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnen; sie entstehen ferner aus den 6 Diamidobenzoësäuren $C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H$ durch Abspaltung der Carboxylgruppe. Alle drei sind in Wasser, namentlich heissem, leicht löslich, krystallisiren in Tafeln oder Blättchen und färben sich leicht an der Luft. Sie sind zweisäurige Basen, die gut krystallisirende Salze geben.

Orthodiamidobenzol (1, 2) bildet 4-seitige Tafeln, schmilzt bei 102° und siedet bei 252°. Durch Eisenchlorid oder Kaliumbichromat wird die HCl-Lösung dunkelroth gefärbt. *Metadiamidobenzol* (1, 3), aus gew. Dinitrobenzol leicht zu erhalten, schmilzt bei 63° und siedet bei 287°. Es färbt ganz verdünnte Lösungen von salpetriger Säure intensiv gelb (Ortho- und Para- färben nicht) und kann zur quantitativen Bestimmung der letzteren im Wasser dienen (Ber. **14**, 1015). *Paradiamidobenzol* (1, 4) schmilzt bei 147° und siedet bei 267°; mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure gekocht bildet es leicht Chinon. Sein Dimethyl-derivat $C_6H_4{<}^{N(CH_3)_2}_{NH_2}$ ist schon als p-Amidodimethylanilin beschrieben worden (s. S. 566). Durch Erwärmen von p-Diamidobenzol mit C_2H_5Br entsteht das symm. Diaethylderivat $C_6H_4(NH.C_2H_5)_2$.

Diphenylirte Diamidobenzole $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ entstehen durch Erhitzen von Resorcin und Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ mit Anilin und $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$ (vgl. Dioxydiphenylamin, S. 568).

Triamidobenzole $C_6H_3(NH_2)_3$. Das *benachbarte* (1, 2, 3) entsteht aus Triamidobenzoësäure (aus Chrysanissäure). In reinem Zustande ist es farblos, schmilzt bei 103° und siedet bei 330°. Es

reducirt Silberlösung schon in der Kälte, wird durch Eisenchlorid violett, dann braun gefärbt; löst sich in Schwefelsäure, die ein wenig Salpetersäure enthält, mit tiefblauer Farbe. Das ***unsymmetrische*** (1, 2, 4) entsteht durch Reduction von α-Dinitroanilin (S. 563) und durch Spaltung von Chrysoïdin (s. Ber. **15**, 2197); es bildet eine krystallinische Masse und wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt (s. dagegen Ber. **17**, Ref. 285).

Diamidotoluole, Toluylendiamine $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$.

α-Diamidotoluol (1, 2, 4—CH_3 in 1), durch Reduction von α-Dinitrotoluol, bildet lange, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, schmilzt bei 99° und siedet bei 280°.

β-Diamidotoluol (1, 3, 4—CH_3 in 1), die 2 NH_2-Gruppen in der Orthostellung, entsteht aus Nitroparatoluidin, bildet in kaltem Wasser leicht lösliche Schuppen, schmilzt bei 89° und siedet bei 265°. *γ-Diamidotoluol* (1, 2, 3—CH_3 in 1), aus Nitroorthotoluidin, schmilzt gegen 80°, siedet bei 270° und zersetzt sich leicht an der Luft. *ε-Diamidotoluol* (1, 2, 5 = 1, 3, 6—CH_3 in 1), aus Ortho- und Metaazoamidotoluol (Ber. **12**, 2237), bildet farblose Blättchen, schmilzt bei 64° und giebt durch Oxydation Toluchinon.

Unterscheidung der Ortho-, Meta- und Paradiamine.

Durch Oxydation (mit Eisenchlorid) bilden die Paradiamine Chinone, wie $C_6H_4O_2$, während aus den Orthodiaminen (ihren HCl-Salzen) intensiv gefärbte, metallglänzende Niederschläge, von complicirter Zusammensetzung gefällt werden. Die Metadiamine vereinigen sich mit Diazokörpern zu braun gefärbten Azofarbstoffen, — den Chrysoidinen (S. 600). Durch salpetrige Säure entstehen aus den Paradiaminen Diazoverbindungen, aus den Metadiaminen (durch Diazotirung einer Methylgruppe und Zusammentritt von 2 Molecülen) Chrysoïdine (s. Phenylenbraun), während die Orthodiamine durch Condensation der beiden Amidgruppen Körper vom Typus des **Amidoazophenylens** oder **Azimidobenzols** $C_6H_4{<}^{NH}_{N}{>}N$ bilden (s. Ber. **15**, 1878 u. 2195. **17**, 147). In analoger Weise condensiren sich die Rhodanate der Orthodiamine zu Phenylensulfharnstoffen wie $C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}CS$ (Ann. **221**, 1); dagegen entstehen aus den Cyanaten aller drei Diamine Phenylendiharnstoffe (Ber. **16**, 592). Ferner condensiren sich die Orthodiamine mit Säuren und Aldehyden zu den Anhydrobasen und Aldehydinen (s. unten).

Condensationsproducte der Orthodiamine.

Die Orthodiamine, in denen die $2NH_2$-Gruppen sich in der Orthostellung befinden, zeigen die Fähigkeit eigenthümliche Ver-

bindungen zu geben, in welchen die zwei Amidgruppen durch ein Kohlenstoffatom verkettet sind. Dieselben entsprechen ganz den Aethenylbasen oder Amidinen (v. S. 582). Es sind krystallinische einsäurige Basen, die sehr beständig sind und meist gut krystallisirende Salze geben. Mit Säurechloriden oder -anhydriden vermögen sie keine Acetylverbindungen zu geben. Mit Alkyljodiden (1 und 2 Mol.) vereinigen sie sich zu ammoniumartigen Verbindungen, aus welchen durch Kalilauge die entsprechenden Hydroxyde gebildet werden.

Ganz analoge Anhydroverbindungen vermögen auch die Orthoamidophenole und Orthoamidothiophenole (s. diese) zu bilden.

Die Anhydrobasen der Orthodiamine entstehen:

1) Aus den Orthonitro-säureaniliden durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder Essigsäure, indem die NO_2-Gruppe zu NH_2 reducirt und zugleich Wasser abgespalten wird — *Anhydrobasen* von Hobrecker und Hübner (Ann. **209**, 339):

$$C_6H_4\begin{matrix}\nearrow NH.CO.CH_3\\ \searrow NO_2\end{matrix} + 3H_2 = C_6H_4\begin{matrix}\nearrow NH \searrow\\ \searrow N \nearrow\end{matrix}C.CH_3 + 3H_2O$$

Orthonitroacetanilid — Phenylen-aethenylamidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}\nearrow NH.CO.C_6H_5\\ \searrow NO_2\end{matrix} + 3H_2 = C_6H_4\begin{matrix}\nearrow NH \searrow\\ \searrow N \nearrow\end{matrix}C.C_6H_5 + 3H_2O$$

Orthonitrobenzoylanilid — Phenylen-benzenylamidin.

2) Aus den Orthophenylendiaminen durch Erhitzen mit Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Phtalsäure) (Ber. 8, 677, 10, 1123):

$$C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}\nearrow NH_2\\ \searrow NH_2\end{matrix} + CH_3.CO.OH = C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}\nearrow NH \searrow\\ \searrow N \nearrow\end{matrix}C.CH_3 + 2H_2O.$$

Aehnliche Derivate geben die Orthodiamine auch mit den Aldehyden (Benzaldehyd, Furfurol, Salicylaldehyd) — *Aldehydinbasen* von Ladenburg (Ber. 11, 590):

$$C_6H_4\begin{matrix}\nearrow NH_2\\ \searrow NH_2\end{matrix} + 2COH.C_6H_5 = C_6H_4\begin{matrix}\nearrow N\\ \searrow N\end{matrix}\begin{Bmatrix}CH.C_6H_5\\ CH.C_6H_5\end{Bmatrix} + 2H_2O.$$

Nimmt man zu dieser Reaction die salzsauren Salze der Diamine (mit 2HCl), so wird 1 Mol. HCl frei, und können dadurch leicht die Orthodiamine von den Meta- und Paradiaminen unterschieden werden (Ber. 11, 600 u. 1650).

In analoger Weise condensiren sich die Orthodiamine mit Glyoxal CHO,CHO und mit Diketonen zu Basen vom Typus des Chinoxalins $C_6H_4\begin{matrix}\nearrow N:CH \searrow\\ \searrow N:CH \nearrow\end{matrix}$ (s. dieses), welche in naher Beziehung zum Chinolin stehen.

Diazoverbindungen.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Amidoverbindungen der Fettreihe wird die Amidogruppe direct durch die Hydroxylgruppe ersetzt (v. S. 153):

$$R.NH_2 + NO_2H = R.OH + N_2 + H_2O.$$

Die Amidoproducte der Benzolreihe geben dagegen zuerst als Zwischenproducte die sog. Diazoverbindungen, welche weiter in Hydroxylverbindungen übergeführt werden können:

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_5.N_2.NO_3$	$C_6H_5.OH$
Amidobenzol	Salpeters. Diazobenzol	Phenol.

Je nach den Bedingungen der Reaction werden Diazo- oder Diazoamido-verbindungen erhalten. Lässt man salpetrige Säure (oder deren Dämpfe) auf die Salze der Amidoderivate in wässeriger Lösung einwirken, so entstehen Salze der Diazoverbindungen:

$$\underset{\text{Salpeters. Anilin}}{C_6H_5.NH_2.NO_3H} + NO_2H = \underset{\text{Salpeters. Diazobenzol.}}{C_6H_5.N_2.NO_3} + 2H_2O$$

Wirkt man dagegen auf die freien Amidoverbindungen in alkoholischer oder aetherischer Lösung ein, so entstehen die Diazoamidoverbindungen:

$$2C_6H_5.NH_2 + NO_2H = \underset{\text{Diazo-amidobenzol.}}{C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5} + 2H_2O$$

Es werden hierbei zunächst die Diazoverbindungen gebildet, welche mit einem zweiten Molecül der freien Base sich zu Diazomidoverbindungen vereinigen (s. S. 591):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + NO_3H.$$

Anstatt mit freier salpetriger Säure (ihren Dämpfen) auf die Salze der Amidokörper einzuwirken, gewinnt man die Diazokörper leichter und reiner, indem man die Amidokörper in 2 Aeq. verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure löst und die aequivalente Menge Kalium- oder Natriumnitrit hinzufügt (Ber. 8, 1073):

$$C_6H_5.NH_2.NO_3H + NO_3H + NO_2K = C_6H_5.N_2.NO_3 + 2H_2O + NO_3K.$$

Zur Darstellung der Diazoamidoverbindungen fügt man zu der aetherischen Lösung des Amidokörpers (2 Mol.) Amylnitrit oder Aethylnitrit (1 Mol.) hinzu und lässt über Schwefelsäure verdunsten (ibid.):

$$2C_6H_5.NH_2 + C_2H_5.O.NO = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O + C_2H_5.OH.$$

Leichter gewinnt man sie, indem man zu der wässerigen Lösung der HCl-Aniline (2 Mol.) die wässerige Lösung von NO_2K und KOH (je 1 Mol.) hinzufügt:

$$2C_6H_5.NH_2.HCl + NO_2K + KOH = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + 2KCl + 3H_2O.$$

An Stelle von Alkalien empfiehlt es sich häufig Natriumacetat anzuwenden (Ber. 17, 641). Die Reaction verläuft hierbei in der Weise, dass durch NO_2K und 1 Mol. $C_6H_5.NH_2.HCl$ die Diazoverbindung gebildet wird, welche sich mit dem durch KOH frei gemachten Anilin sogleich zu der Diazoamidoverbindung vereinigt (vgl. Amidoazobenzol). Alle diese Reactionen müssen in der Kälte ausgeführt werden.

Aus den secundären Anilinbasen entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure dieselben Diazokörper, indem die Alkylgruppe als Alkohol abgespalten wird:
$C_6H_5.NH(C_2H_5).NO_3H + NO_2H = C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O + C_2H_5.OH$; während durch Einwirkung von Kaliumnitrit Nitrosokörper erhalten werden (vgl. S. 565).

Durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure auf die gelösten Diazoamidokörper werden sie in Diazokörper übergeführt, und letztere zuletzt durch Wasser in Phenole verwandelt.

Die Diazoverbindungen sind Anfang der 60er Jahre von P. Griess entdeckt worden; ihre Structur wurde von Kekulé aufgeklärt. Sie enthalten alle die aus 2 Atomen Stickstoff bestehende Diazogruppe N_2, welche einerseits 1 Atom Wasserstoff im Benzol ersetzt, andererseits mit noch einer einwerthigen Gruppe verbunden ist — wie aus folgenden Formeln ersichtlich:

Salpetersaures Diazobenzol	$C_6H_5.N{=}N.O.NO_2$
Schwefelsaures Diazobenzol	$C_6H_5.N{=}N.O.SO_3H$
Diazobenzolchlorid	$C_6H_5.N{=}NCl$
Diazobenzolkalium	$C_6H_5.N{=}N.OK$
Diazobenzolsilber	$C_6H_5.N{=}N.OAg$
Diazoamidobenzol	$C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5$
Diazobenzolsulfosäure	$C_6H_5.N{=}N.SO_3H$.

Diese Structur der Diazokörper ist gegenwärtig völlig bewiesen durch die Existenz der sog. Tetrabrombenzoldiazosulfosäure $C_6Br_4{<}^{N_2}_{SO_3}{>}$ (Ber. 9, 1537), ferner durch die Beziehungen der Diazokörper zu den Hydrazinen (vgl. Ann. **190**, 100).

Das sog. freie Diazobenzol (S. 595) ist noch nicht im reinen Zustande erhalten und analysirt worden; es entspricht aber wahrscheinlich der Formel $C_6H_5.N{=}N.OH$.

Die Diazochloride vermögen mit Goldchlorid und Platinchlorid Doppelsalze zu bilden, wie

$$C_6H_5.N_2Cl.AuCl_3 \qquad (C_6H_5.N_2Cl)_2.PtCl_4.$$

Die Diazobromide vereinigen sich mit noch 2 Atomen Brom zu Perbromiden:

$$C_6H_5.N_2Br.Br_2 \quad \text{Diazobenzol-perbromid.}$$

Die schwefelsauren Salze geben durch Einwirkung von Kaliumsulfit Diazosulfosäuren:

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + SO_3K_2 = C_6H_5.N_2.SO_3K + SO_4KH,$$

welche durch Reduction in Hydrazine übergehen.

Die **Diazoamidoverbindungen** entstehen auch durch directe Zusammenwirkung der Salze der Diazoverbindungen mit primären und secundären Anilinen (v. Ber. **14**, 2448):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2,NO_3H$$

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + 2\,{}^{C_6H_5}_{CH_3}{>}NH = C_6H_5.N_2.N{<}^{C_6H_5}_{CH_3} + {}^{C_6H_5}_{CH_3}{>}NH,NO_3H;$$

ferner:

$$C_6H_5.N_2.OK + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + KCl + H_2O.$$

Es erklärt sich hieraus die Bildung der Diazomidokörper bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die freien Amidokörper (S. 589).

Ferner können die Diazoamidokörper auch durch Einwirkung der Nitrosoamine auf die primären Amidokörper entstehen:

$$(C_6H_5)_2N.NO + NH_2.C_6H_5 = (C_6H_5)_2.N.N:N.C_6H_5 + H_2O.$$

Wie mit den primären und secundären Anilinen, so vermögen die Diazokörper auch mit den primären und secundären (nicht aber mit tertiären) Aminen der Fettreihe zu gemischten Diazoamidoverbindungen sich zu vereinigen, wie:

$$C_6H_5.N_2.NH.C_2H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2.$$

In gleicher Weise reagiren die Diazoverbindungen auch mit den Natriumsalzen der primären und secundären Nitroaethane (Ber. **9**, 384), wie auch der Acetessigsäureester:

$$C_6H_5.N_2NO_3 + \underset{\text{Nitroaethannatrium}}{CHNa(NO_2).CH_3} = \underset{\text{Diazobenzolnitroaethyl.}}{C_6H_5.N_2.CH(NO_2).CH_3} + NaNO_3$$

Diese so gebildeten Körper stehen gleichsam in der Mitte zwischen den Diazo- und den Azokörpern.

Die Salze der Diazoverbindungen sind meist krystallinische farblose Körper, die sich an der Luft leicht bräunen. Sie sind in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol und werden durch Aether aus der alkoh. Lösung gefällt. Sie sind meist sehr unbeständig und zersetzen sich beim Erhitzen oder durch Schlag unter heftiger Explosion.

Die Diazoverbindungen sind sehr reactionsfähig und zeigen mannigfache, sehr glatt verlaufende Reactionen, bei denen Stickstoff frei wird und die Diazogruppe am Benzolkern direct durch Halogene, Wasserstoff, Hydroxyl und andere Gruppen ersetzt wird.

Kocht man die Salze der Diazoverbindungen (am besten die schwefelsauren) mit Wasser, so wird die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung von Phenolen:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + NO_3H \;.$$

$$C_6H_5.N_2.Br + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + HBr.$$

Kocht man die Salze mit starkem Alkohol, so wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt und es entstehen Kohlenwasserstoffe, während der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird:

$$C_6H_5.N_2.HSO_4 + C_2H_6O = C_6H_6 + N_2 + SO_4H_2 + C_2H_4O.$$

Anstatt die Amidokörper zuerst in Diazokörper überzuführen, kann man in ihnen auch direct die NH_2-Gruppe durch Wasserstoff ersetzen, indem man sie in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol (Aethylnitrit) einträgt und erwärmt; es entsteht hierbei zuerst der Diazokörper, der durch den Alkohol sogleich zerlegt wird. Zuweilen empfiehlt es sich den Amidokörper in wenig conc. Schwefelsäure zu lösen, salpetrige Säure einzuleiten und dann mit Alkohol zu zerlegen (Ber. **9**, 899).

Erhitzt man die $PtCl_4$-Doppelsalze (S. 590) für sich oder besser mit trockener Soda oder Kochsalz, so destilliren Chlorproducte der Benzole über:

$$(C_6H_5.N_2Cl)_2.PtCl_4 = 2C_6H_5Cl + N_2 + 2Cl_2 + Pt.$$

Weit leichter bewirkt man die Ersetzung der Diazogruppe durch Chlor (Umwandlung der Diazoverbindungen in Chlorbenzole) durch Einwirkung von Kupferchlorür in HCl-Lösung auf die wässerigen Lösungen von Diazoverbindungen (Ber. **17**, 1633).

Die Perbromide der Diazoverbindungen geben bei der trockenen Destillation, oder besser beim Kochen mit Alkohol (wobei letzterer zu Aldehyd oxydirt wird) Brombenzole:

$$C_6H_5.N_2.Br_3 = C_6H_5Br + N_2 + Br_2.$$

Erwärmt man die Diazosalze mit HJ-Säure, so werden Jodbenzole ausgeschieden:

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + HJ = C_6H_5J + N_2 + SO_4H_2.$$

HBr- und HCl-Säure wirken ähnlich, wenn der Diazokörper noch negative Gruppen enthält (Ber. **8**, 1428 u. **13**, 964). Ferner wird auch in den 3 Diazozimmtsäuren durch Erwärmen mit conc. HCl-Säure die Diazogruppe durch Chlor ersetzt (Ber. **16**, 2036).

Die Diazoamidokörper, wie $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5$ Diazoamidobenzol, sind meist gelbe neutrale Körper, die sich nicht mit Säuren verbinden; in Wasser unlöslich, lösen sie sich in Alkohol, Aether, Benzol. Sie sind weit beständiger als die Diazokörper und verändern sich meist nicht an der Luft; dagegen erleiden sie ganz ähnliche Reactionen wie die Diazokörper. Sie zerfallen hierbei in die beiden Componenten:

die Amidoverbindung trennt sich ab, während die Diazogruppe die entsprechende Umwandlung erleidet:

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + 2HBr = C_6H_5Br + N_2 + C_6H_5.NH_2,HBr$$
$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + C_6H_5.NH_2.$$

Beim Kochen mit conc. Salzsäure entsteht ebenfalls Phenol und Anilin.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure wird auch die Amidogruppe in die Diazogruppe verwandelt:

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + NO_2H + 2NO_3H = 2C_6H_5.N_2.NO_3 + 2H_2O.$$

Beim Kochen mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung wird die Diazogruppe durch die Sulfogruppe ersetzt unter Bildung von Benzolsulfosäuren (Ber. 9, 1715):

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + 2SO_3H_2 = C_6H_5.SO_3H + N_2 + NH_2.C_6H_5,SO_3H_2.$$

Ganz in derselben Weise reagiren auch die Diazoproducte der substituirten Amidoderivate. Es dient daher der Uebergang durch die Diazo- oder Diazoamidoverbindungen als vorzügliches Mittel, um die Amidokörper (resp. Nitrokörper) in die entsprechenden Halogen- und Oxyverbindungen überzuführen. So erhält man aus den drei isomeren Nitranilinen successive die folgenden, zu den drei Reihen gehörenden Derivate:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}NO_2\\N_2X\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}NO_2\\Br\end{cases} \text{ oder } C_6H_4\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}; \text{ ferner}$$

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\Br\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}N_2.X\\Br\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}Br\\Br\end{cases} \text{ oder } C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

Umwandlung der Diazokörper in Azokörper. Ausser den erwähnten Umwandlungen zeigen die Diazokörper noch andere bemerkenswerthe Reactionen. Während sie mit primären und secundären Anilinen Diazoamidokörper geben (S. 591), bilden sie mit den tertiären Anilinen die Amidoazokörper (s. S. 599), indem die Diazogruppe in einen neuen Benzolkern eingreift:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.N(CH_3)_2 = \underset{\text{Dimethylamido-azobenzol.}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2} + NO_3H$$

In gleicher Weise wirken sie auf die Phenole, die Phenolsulfosäuren und Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$ der Metareihe, wobei verschiedene Klassen von Farbstoffen entstehen (die Chrysoïdine und Tropaeoline), die zu der Gruppe der Azokörper gehören (s. S. 600).

In analoger Weise erleiden die Diazoamidokörper schon beim Stehen oder bei Einwirkung von Anilinen eine Umwandlung in dieselben Azokörper (s. S. 599):

$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5$ giebt $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$.
Diazoamidobenzol Amidoazobenzol.

Die Beziehungen der Diazokörper zu den Hydrazinkörpern siehe diese (S. 609).

Reactionen der Diazokörper. Alle Diazokörper, auch die Diazoamidokörper, geben ähnlich wie die Nitrosokörper (wie auch die salpetrigsauren Salze), wenn man sie in ein Gemenge von Phenol mit conc. Schwefelsäure einträgt, intensive Färbungen (*Reaction von Liebermann*). Fügt man zu der alkoholischen Lösung der Diazokörper eine alkoholische Lösung von Metadiamidobenzol (oder andere Metadiamidokörper), so entstehen rothe oder braune Färbungen; die Diazoamidokörper reagiren hierbei nur nach Zusatz von Essigsäure (Ber. 9, 1309). Die hierbei entstehenden Azokörper gehören zu den Chrysoïdinen (S. 600).

Salpetersaures Diazobenzol $C_6H_5.N_2.NO_3$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf NO_3H-Anilin in wässeriger oder alkoholischer Lösung, oder auf die ätherische Lösung von Diazo-amidobenzol (bei Gegenwart von Salpetersäure).

Zur Darstellung wird salpetersaures Anilin mit wenig Wasser übergossen, der Kolben von aussen mit Eis gekühlt, und dann salpetrige Säure (aus As_2O_3 und Salpetersäure vom sp. Gew. 1,35) eingeleitet, bis alles gelöst ist und aus einer Probe des Products durch Kalilauge nicht mehr Anilin ausgeschieden wird. Sodann filtrirt man die dunkle Lösung und fügt Alkohol und Aether hinzu, wodurch salpetersaures Diazobenzol als krystallinische Masse ausgeschieden wird. Oder man wirkt auf salpetersaures Anilin mit Kaliumnitrit ein (vgl. S. 549).

Das salpetersaure Diazobenzol bildet lange farblose Nadeln und ist in trockenem Zustande ziemlich beständig. An feuchter Luft bräunt und zersetzt es sich rasch. Beim Erhitzen explodirt es heftig.

Das schwefelsaure Diazobenzol $C_6H_5.N_2.SO_4H$ wird in ähnlicher Weise aus dem schwefelsauren Anilin erhalten. Zweckmässiger ist es zu der Lösung des salpetersauren Diazobenzols Schwefelsäure (mit 2 Vol. Wasser verdünnt) und dann Alkohol (3 Volum) und Aether hinzuzufügen. Es scheidet sich dann am Boden die wässerige Lösung des schwefelsauren Diazosalzes aus,

welche nach nochmaligem Behandeln mit Alkohol und Aether und Verdunsten unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrt. Es bildet farblose Nadeln oder Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Explodirt bei 100°.

Diazobenzolsulfosäure $C_6H_5.N_2.SO_3H$. Ihr Kaliumsalz entsteht, wenn man in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von schwefligsaurem Kali salpetersaures Diazobenzol einträgt, wobei die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei von $C_6H_5.N_2.SO_3K$ erstarrt (Ann. **190**, 73). Durch saures schwefligsaures Kali entsteht dagegen benzolhydrazinsulfosaures Kali $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K$ (s. S. 609).

Diazobenzolbromid $C_6H_5.N_2Br$ scheidet sich in weissen Blättchen aus, wenn man zu der aetherischen Lösung von Diazoamidobenzol Brom hinzufügt; in der Lösung bleibt Tribromanilin. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether gefällt.

Diazobenzolperbromid $C_6H_5.N_2Br_3$ wird aus der wässerigen Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Diazobenzols durch eine Lösung von Brom in HBr-Säure oder NaBr als dunkelbraunes Oel gefällt, das bald krystallinisch erstarrt. In Wasser und Aether unlöslich, krystallisirt es aus kaltem Alkohol in gelben Blättchen. Durch andauerndes Waschen mit Aether wird es in Diazobromid übergeführt.

Das Platindoppelsalz $(C_6H_5.N_2Cl)_2.PtCl_4$ wird in gelben Prismen gefällt, wenn man zu der Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Salzes eine salzsaure Lösung von $PtCl_4$ hinzufügt. Es ist in Wasser schwer löslich und verpufft beim Erhitzen.

Diazobenzolkalium $C_6H_5.N_2.OK$ wird durch conc. Kalilauge aus salpetersaurem Diazobenzol als gelbe Flüssigkeit ausgeschieden, die beim Verdunsten auf dem Wasserbade krystallisirt. Weisse perlmutterglänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; die wässerige Lösung zersetzt sich leicht.

Diazobenzolsilber $C_6H_5.N_2.OAg$ wird durch Silbernitrat aus der Lösung der Kaliumverbindung als grauer Niederschlag gefällt, der sehr heftig explodirt. Aehnlich erhält man auch die Verbindungen mit Quecksilber, Blei, Zink und anderen Metallen.

Das freie Diazobenzol (S. 590) wird aus dem Kaliumsalz durch Essigsäure als schweres Oel gefällt, das sich sogleich zersetzt.

Diazo-amidobenzol $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung von Anilin; ferner beim Mengen von salpetersaurem Diazobenzol mit Anilin, und wenn man HCl-Anilin mit schwach alkalischer Natriumnitrit-lösung übergiesst (vgl. S. 589).

Man löst Anilin in Alkohol (6—10 Vol.), kühlt und leitet salpetrige Säure ein, bis eine Probe beim Verdunsten krystallinisch erstarrt. Alsdann giesst man die Lösung in Wasser. Es scheidet

sich ein dunkles Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt; man wäscht es mit kaltem und krystallisirt dann aus heissem Alkohol.

Leichter gewinnt man es, wenn man zu der Lösung von Anilin (2 Mol.) in Salzsäure (3 Mol.) Natriumnitrit (1 Mol.) und dann Natriumacetat hinzufügt (Ber. 17, 641). Mit Aetznatron entsteht direct Amidoazobenzol.

Das Diazo-amidobenzol bildet goldgelbe glänzende Blättchen oder Prismen. In Wasser ist es unlöslich, schwer in kaltem Alkohol, aber leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Schmilzt bei 91^0 und explodirt dann.

Es vereinigt sich nicht mit Säuren, bildet aber mit Salzsäure und Platinchlorid ein Doppelsalz $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$, das in röthlichen Nadeln krystallisirt. Mengt man die alkoholische Lösung mit Silbernitrat, so scheidet sich die Verbindung $C_6H_5.N_2.NAg.C_6H_5$ in röthlichen Nadeln aus.

Beim Stehen der alkoholischen Lösung, namentlich bei Gegenwart einer geringen Menge von HCl-Anilin, erleidet das Diazo-amidobenzol die interessante Umlagerung in Amidoazobenzol (S. 599).

Diazobenzol-aethylamin $C_6H_5.N_2.NH(C_2H_5)$ entsteht beim Vermengen von salpetersaurem Diazobenzol mit Aethylamin; es ist der Dimethylverbindung ganz ähnlich.

Diazobenzol-dimethylamin $C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2$ ist ein gelbliches Oel und bildet mit Säuren meist sehr unbeständige Salze, welche beim Erwärmen der wässerigen Lösung in Phenol, Stickstoff und Dimethylamin zerlegt werden.

Diazobenzol-nitroaethan $C_6H_5.N_2.CH(NO_2).CH_3$ (v. S. 591) krystallisirt in orangefarbigen Blättern, die bei 137^0 schmelzen; löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es verhält sich wie eine Säure, löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe und bildet Salze mit zwei Aequivalenten der Basen.

Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$ entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromid:

$$C_6H_5.N_2.Br_3 + 4NH_3 = C_6H_5.N_2.N + 3NH_4Br.$$

Leichter gewinnt man es aus Phenylhydrazin (s. S. 610). Es bildet ein in Wasser unlösliches gelbes Oel, das im luftverdünnten Raum und mit Wasserdampf destillirt werden kann. Löst sich in Schwefelsäure und Salpetersäure unverändert auf. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung zerfällt es in Anilin und $2NH_3$.

Die substituirten Amidobenzole, wie $C_6H_4Br.NH_2$, reagiren mit salpetriger Säure ganz wie Anilin und geben ganz analoge

Producte. Das freie **Diazochlor-** und **Diazobrombenzol** (vgl. S. 590) sind krystallinische Körper, konnten aber ihrer Unbeständigkeit wegen nicht analysirt werden. Eigenthümlich ist, dass die voraussichtlich isomeren Körper Diazobenzol-amidobrombenzol $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4Br$ und Diazobrombenzol-amidobenzol $C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_5$ identisch sind (vgl. Ber. **14**, 2447). Die höher substituirten Aniline, wie Trinitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ geben keine Diazoderivate. Die Diamidokörper, wie Phenylendiamin $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, geben ähnliche Diazoderivate (v. S. 587).

Die homologen Aniline, Toluidin, Xylidin, geben ganz analoge Diazo- und Diazoamidoverbindungen mit ganz ähnlichen Eigenschaften. So entstehen aus den 3 Toluidinen (Ortho-, Meta- und Para-) die entsprechenden 3 isomeren Diazotoluidine: $C_6H_4(CH_3).NH_2$ geben $C_6H_4(CH_3).N_2X$.

Lässt man salpetrige Säure auf die freien Toluidine einwirken, so entstehen Diazoamidotoluole:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown N_2.NH.C_6H_4.CH_3\end{smallmatrix};$$

während aber die Paraverbindung unverändert auftritt, lagern sich die Ortho- und die Metaverbindung (aus Ortho- und Metatoluidin) sogleich in die Amidoazoverbindungen um (s. S. 599).

Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen enthalten gleich den Diazoverbindungen eine aus zwei Stickstoffatomen bestehende Gruppe; während aber in letzteren die Gruppe N_2 nur mit einem Benzolkern verbunden, ist sie in den Azokörpern beiderseitig mit Benzolkernen verkettet:

$C_6H_5.N_2.X$	$C_6H_5.N_2.C_6H_5$
Diazokörper	Azokörper.

In Folge dessen sind die Azokörper weit beständiger als die Diazokörper und reagiren nicht unter Ausscheidung von Stickstoff. Man unterscheidet unter ihnen die Azoxy-, die Azo- und die Hydrazokörper, welche gleichsam einen Uebergang von den Nitrokörpern zu den Amidokörpern bilden:

$C_6H_5.NO_2$	$\begin{matrix}C_6H_5.N\diagdown\\ \vert\ \ O\\ C_6H_5.N\diagup\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_5.N\\ \Vert\\ C_6H_5.N\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_5.NH\\ \vert\\ C_6H_5.NH\end{matrix}$	$C_6H_5.NH_2$
Nitrobenzol	Azoxybenzol	Azobenzol	Hydrazobenzol	Anilin.

Sie entstehen nach folgenden Methoden:

1) Durch Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung, während in saurer Lösung Amidokörper gebildet werden. Durch gemässigte Reduction mittelst alkoholischer Kalilösung (oder Zinkstaub und Ammoniak) entstehen zunächst Azoxykörper (indem der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird):

$$2C_6H_5.NO_2 = (C_6H_5)_2N_2O + 3O.$$

Durch stärkere Reductionsmittel (Natriumamalgam in alkohol. Lösung, Zinkstaub) entstehen direkt Azo- und Hydrazokörper. (In dieser Weise reagiren alle Nitrobenzolkörper, mit Ausnahme des Nitronaphtalins.)

2) Durch Oxydation der primären Amidokörper in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium (Ber. **9**, 2098). Umgekehrt werden alle Azokörper durch energische Reductionsmittel wieder in Amidokörper gespalten (s. S. 601).

3) Durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf die primären Amidokörper; hierbei entstehen Natriumamidverbindungen, die durch den Sauerstoff der Luft zu Azokörpern oxydirt werden (Ber. **10**, 1802):

$$2C_6H_5.NHK + O_2 = (C_6H_5)_2N_2 + 2KOH.$$

Aus Bromanilin entsteht in gleicher Weise Azobenzol, indem das Brom durch den nascirenden Wasserstoff reducirt wird. Durch Einwirkung von $C_2H_5.NCl_2$ auf Anilin wird ebenfalls Azobenzol gebildet (Ber. **16**, 1048).

4) Durch Einwirkung von Nitrosokörpern auf primäre Amidokörper (vgl. Nitrosophenol):

$$C_6H_5.NH_2 + ON.C_6H_4.OH = C_6H_5.N:N.C_6H_4.OH + H_2O.$$

Die Azoxykörper werden durch Reductionsmittel (auch H_2S) weiter in Azo- und Hydrazokörper verwandelt; umgekehrt gehen die Hydrazokörper durch Oxydation (schon an der Luft) in Azokörper über.

Die Azoxy- und Azoverbindungen sind gelb bis braun gefärbte feste Körper und verbinden sich nicht mit Säuren; die Hydrazoverbindungen sind farblos und werden durch Säuren in alkoholischer Lösung leicht in die isomeren Diamidodiphenyle umgewandelt (s. S. 605). Die Azoxy- und Azokörper können in Folge ihrer Beständigkeit direct chlorirt, nitrirt und sulfurirt werden.

Durch Reduction der Nitroazokörper entstehen die Amidoazokörper:

$$\underset{\text{Nitroazobenzol}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NO_2} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Amidoazobenzol.}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2}$$

Diese Amidoazokörper entstehen ferner durch eigenthümliche Reactionen aus den Diazokörpern:

1) Durch directe Umlagerung der Diazoamidokörper (S. 594):

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5} \quad \text{bildet} \quad \underset{\text{Amidoazobenzol.}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2}$$

Diese Umlagerung findet beim Diazoamidobenzol schon beim Stehen mit Alkohol statt, leichter aber durch Einwirkung einer geringen Menge von HCl-Anilin.

Hierbei wird die Gruppe $NH.C_6H_5$ aus dem Diazokörper ausgeschieden und die Diazogruppe N_2 greift in den Benzolkern des Anilins ein:

$$C_6H_5.N_2.NH.\underset{a}{C_6H_5} + \underset{b}{C_6H_5}.NH_2 = C_6H_5.N_2.\underset{b}{C_6H_4}.NH_2 + \underset{a}{C_6H_5}.NH_2.$$

Da nun hierbei wieder Anilin entsteht, so genügt eine ganz geringe Menge desselben um den Diazokörper in den Azokörper überzuführen. Dass diese Reaction in der That in dieser Weise verläuft, wird dadurch bewiesen, dass auch andere (homologe) Amidokörper in ganz gleicher Weise auf Diazoamidokörper einwirken. So entstehen aus Diazoamidotoluol durch Einwirkung der Salze von Meta- und Orthotoluidin Azoderivate (Ber. 10, 664 u. 1156):

$$\underset{\text{para}}{C_6H_4{<}^{CH_3}_{N_2}}.\underset{\text{para}}{NH.C_6H_4.CH_3} + \underset{\text{ortho od. meta}}{C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2}} = \underset{\text{para}}{C_6H_4{<}^{CH_3}_{N_2}}.\underset{\text{ortho od. meta}}{C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2}}$$
$$+ \underset{\text{para.}}{NH_2.C_6H_4.CH_3}$$

Es zeigt sich hierbei, dass die Reaction nur dann leicht eintritt, wenn in dem einwirkenden Amidokörper der zur Amidogruppe in der Parastellung befindliche Ort des Benzolkerns frei ist: die Diazogruppe N_2 stellt sich dann zur NH_2-Gruppe des Amidokörpers in die Parastellung.

Es erklärt sich hieraus, weshalb aus Paratoluidin durch salpetrige Säure nur der Diazoamidokörper, aus Ortho- und Metatoluidin (in welchen die Parastelle frei ist) aber sogleich die Amidoazokörper gebildet werden (v. S. 597), da die zunächst entstehenden Diazoamidokörper sich sogleich umlagern können. Man glaubte früher, dass bei der Bildung von Azoamidoverbindungen die Diazogruppe stets nur in die *Para*stellung (zur Amidogruppe) eintreten können. Indessen findet das nur mit besonderer Leichtigkeit (in alkoholischer Lösung) statt. Erhitzt man Diazoamidoparatoluol, gelöst in geschmolzenem Paratoluidin, mit HCl-Paratoluidin auf 65°, so findet auch hier eine Umlagerung statt, unter Bildung von **Amidoazoparatoluol** $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (bei 118° schmelzend), indem die Diazogruppe in die *Ortho*stellung (zur

Amidogruppe) eintritt (Ber. 17, 77). In analoger Weise verhalten sich die Diazokörper auch gegen Phenole (s. S. 601).

In gleicher Weise wie die Diazoamidoverbindungen reagiren mit HCl-Anilin auch Diazobenzol-aethylamin und -dimethylamin (S. 596), indem die Alkylamine abgespalten werden:

$$C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + NH(CH_3)_2.$$

2) Durch Einwirkung der Diazokörper auf die tertiären Aniline (aus den primären und secundären Anilinen entstehen zunächst Diazoamidokörper, s. S. 591):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + NO_3H.$$

Auch bei dieser Reaction tritt die N_2-Gruppe in die Parastellung zur Amidogruppe ein, weshalb Dimethylparatoluidin nicht reagirt (Ber. 10, 526). Paradiazobenzolsulfosäure wirkt direct auf die HCl-Aniline unter Bildung von Sulfosäuren von Amidoazokörpern (Ber. 15, 2184).

3) Durch Einwirkung der Diazokörper auf die Diamidokörper der Metareihe (s. S. 587), während die Ortho- und Paraderivate nicht reagiren (Ber. 10, 389 und 654):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2(1)\\ \diagdown NH_2(3)\end{matrix} = C_6H_5.N_2.C_6H_3\begin{matrix}\diagup NH_2(1)\\ \diagdown NH_2(3)\end{matrix} + NO_3H.$$

Die so entstehenden Körper sind orange bis braun gefärbte Farbstoffe und werden Chrysoidine genannt (s. S. 604).

In analoger Weise wie auf Amine reagiren die Diazokörper auch auf die Phenole unter Bildung von Oxyazokörpern, — und zwar auf einwerthige Phenole:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.OH = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + HNO_3,$$

auf zweiwerthige Phenole der Metareihe:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + \underset{(1,\ 3)}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}} = \underset{(1,\ 3)}{C_6H_5.N_2.C_6H_3\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}} + HNO_3$$

und auf Phenolsulfosäuren und Amidophenole (der Metareihe):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown SO_3H\end{matrix} = C_6H_5.N_2.C_6H_3\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown SO_3H\end{matrix} + HNO_3.$$

Solche Sulfosäuren von Azokörpern können auch durch Behandlung derselben mit Schwefelsäure erhalten werden (s. Benzolsulfosäuren); leichter gewinnt man sie aber durch Einwirkung von Diazosulfosäuren auf Amide oder Phenole:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N_2 \diagdown\\ \diagdown SO_3 \diagup\end{matrix} + C_6H_5.OH = C_6H_4\begin{matrix}\diagup N_2.C_6H_4.OH.\\ \diagdown SO_3H\end{matrix}$$

Diese Sulfosäuren von Oxyazo- und Amidoazokörpern, von denen viele als Farbstoffe Anwendung finden, sind Tropäoline genannt worden.

Die Einwirkung der Diazokörper auf Phenole findet meist schon in wässeriger Lösung, leichter aber in alkalischer Lösung statt (schwefelsaures Diazobenzol bildet mit wässerigem Phenol nur Phenylaether oder Phenyloxyd $(C_6H_5)_2O$). Gewöhnlich löst man den Phenolkörper in verdünnten Alkalien und fügt die wässerige Lösung des Diazochlorids hinzu. Zuweilen empfiehlt es sich an Stelle von Aetzalkalien Natriumacetat anzuwenden (Ber. **17**, 641). Je nachdem man das Alkali im Ueberschuss oder in aequivalenter Menge anwendet, finden zuweilen Verschiedenheiten der Reaction statt (s. Ber. **17**, 878). Bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf ein- und zweiwerthige Phenole entstehen häufig je zwei isomere Produkte α und β, Alkali-lösliche und unlösliche Produkte (Ber. **17**, 877) (s. Dibenzoldisazoresorcin, S. 603).

Wie bei den Amidokörpern, stellt sich die eintretende Diazogruppe auch bei den Phenolen mit Vorliebe und leicht in die Parastellung zum Hydroxyl (v. S. 599); bei zweiwerthigen Phenolen, wie Resorcin, in die Parastellung zu dem einen Hydroxyl. Indessen vermag sie auch in die Orthostellung einzutreten — so beim p-Kresol und β-Naphtol (Ber. **16**, 2862 u. **17**, 350 u. 876).

Die Amidoazokörper und Oxyazokörper sind gelb bis braun gefärbte, in Alkohol meist leicht lösliche, krystallinische Verbindungen. Ihre Salze mit Säuren und Alkalien bilden die technischen Azofarbstoffe (s. S. 605). Alle Azoverbindungen färben ungebeizte Baumwolle. Durch Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure, Zinkchlorür, Kochen mit Zinnstaub, oder Erhitzen mit Schwefelammonium) werden alle Azokörper entfärbt, indem sie 4 Atome Wasserstoff aufnehmen und in 2 Amidokörper gespalten werden, — wobei die Azogruppe N=N zerfällt und jedes Stickstoffatom als NH_2 mit einem Benzolkern gebunden bleibt:

$$C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2)_2 + 2H_2 = C_6H_5.NH_2 + C_6H_3(NH_2)_3.$$

Zuweilen findet eine solche Spaltung auch beim Erhitzen mit Salzsäure statt, wobei zugleich Induline entstehen (Ber. **17**, 395). In Betreff der Nomenclatur der Azoverbindungen vergl. Ber. **15**, 2812).

Durch salpetrige Säure werden die Amidoazokörper (gleich den Amidokörpern) in Diazoverbindungen übergeführt, wie $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2Cl$ Azobenzoldiazochlorid, welche in gleicher Weise wie die einfachen Diazokörper auf Amidokörper und Phenole einwirken, unter Bildung der sog. Tetrazokörper, wie:

$C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.OH$ Azobenzol-azo-phenol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$ Azobenzol-azo-resorcin.

Solche Körper können auch durch zweimalige Einführung von

2 Mol. eines Diazokörpers in Phenole (namentlich Resorcin) gewonnen werden und sind Disazokörper genannt worden (s. S. 602):

$$\begin{matrix} C_6H_5.N_2 \\ C_6H_5.N_2 \end{matrix} \!\!> C_6H_2(OH)_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(OH)_2.N_2.C_6H_5$$

Dibenzol-disazo-resorcin Benzol-azo-resorcin-azo-benzol.

Analoge Verbindungen entstehen auch mit Anilinen und sind Azotripelbasen genannt worden (Ber. **16**, 2028).

Ein anderer Weg zur Gewinnung von Tetrazokörpern besteht darin, dass man von Phenylendiaminen $C_6H_4(NH_2)_2$ ausgeht, zunächst die eine und dann die andere Amidogruppe diazotirt, und dann mit Phenolen verbindet; man gewinnt so auch violette und blaue Azofarbstoffe (Ber. **17**, 344 u. 1350).

Azoxybenzol $(C_6H_5)_2N_2O$, Azoxybenzid, entsteht durch Reduction von Nitrobenzol und durch Oxydation von Amidobenzol (S. 598) und wird am besten aus Nitrobenzol gewonnen.

Zu einer Lösung von 10 Th. Natrium in 250 Th. Methylalkohol fügt man 30 Th. reines Nitrobenzol und erhitzt während 5—6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Hierauf destillirt man den unverbrauchten Methylalkohol ab und wäscht den Rückstand mit Wasser (Ber. **15**, 866, 1515).

Das Azoxybenzol bildet lange gelbe Nadeln und ist in Alkohol und Aether leicht löslich, nicht aber in Wasser. Schmilzt bei 36° und zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung von Azobenzol und Anilin. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird es in Oxyazobenzol verwandelt.

Azobenzol $(C_6H_5)_2N_2$, Azobenzid, wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkohol. Lösung von Nitrobenzol gewonnen; beim Erhitzen destillirt Azobenzol über, während Azoxybenzol zurückbleibt. Leichter gewinnt man es durch Destillation von Azoxybenzol mit Eisenfeile oder durch Reduction von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Kalilauge (Ann. **207**, 329). Es bildet orangerothe rhombische Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Schmilzt bei 68° und destillirt bei 293°; die Dampfdichte bestätigt die Molecularformel $C_{12}H_{10}N_2$.

Beim Nitriren von Azobenzol entstehen p-Nitroazobenzol und p-Dinitroazobenzol $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4(NO_2)$.

p-Oxyazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4(OH)$, **Benzolazophenol**, entsteht: aus Diazobenzolnitrat beim Erwärmen mit Baryumcarbonat, durch Mengen von Diazobenzolnitrat mit Natriumphenollösung, durch

Einwirkung von p-Nitrosophenol auf Anilinacetat (s. S. 598), durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Azoxybenzol (Ber. **14**, 2617). Es krystallisirt in orangegelben Nadeln und schmilzt bei 148°.

Dioxyazobenzole: p-**Azophenol** $C_6H_4(OH).N_2.C_6H_4(OH)$ entsteht: aus p-Nitro- und Nitrosophenol durch Schmelzen mit Aetzkali, durch Paarung von Diazophenolnitrat mit Phenol, ferner aus p-Oxyazobenzolsulfosäure (Ber. **15**, 3037). Es bildet hellbraune Krystalle und schmilzt bei 204°. **Benzolazoresorcin** $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)_2$ entsteht beim Zufügen von Diazobenzolnitrat oder -chlorid zu Resorcin in wässeriger oder alkalischer Lösung. Es krystallisirt in rothen Nadeln, schmilzt bei 168° und löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe. Zugleich entsteht Dibenzoldisazoresorcin (γ, in Alkalien unlöslich), das durch Spaltung Diamidoresorcin bildet (Ber. **17**, 880).

Durch weitere Einwirkung eines zweiten Molecüls Diazobenzolchlorid auf Benzolazoresorcin in alkalischer Lösung entstehen 2 isomere **Dibenzoldisazoresorcine** $\begin{matrix} C_6H_5.N_2 \\ C_6H_5.N_2 \end{matrix}\!\!>\!C_6H_2(OH)_2$ α und β. Die α-Verbindung ist in wässerigen Alkalien leicht löslich, bildet braunrothe Nadeln, schmilzt bei 214° und löst sich in H_2SO_4 mit rother Farbe. Die β-Verbindung ist in Alkalien unlöslich und löst sich in Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe (Ber. **15**, 2816, **17**, 880).

Aehnlich entstehen fast stets bei der Paarung von Diazokörpern mit Phenolen in Alkalien lösliche und unlösliche Verbindungen; bei letzteren scheint stets die N_2-Gruppe zum Hydroxyl sich in der Orthostellung zu befinden (Ber. **16**, 2862).

Isomer mit den Benzoldisazoresorcinen sind die **Azobenzolazoresorcine** $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$, die durch Einwirkung des Diazochlorides von Amidoazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$ auf Resorcin gebildet werden (Ber. **15**, 2817) (vergl. S. 601).

Amidoazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$ entsteht durch Reduction von Nitroazobenzol mit Schwefelammonium und durch moleculare Umlagerung des isomeren Diazoamidobenzols (S. 599).

Man gewinnt es am besten durch Einwirkung eines Gemenges von Kaliumnitrit und Kalilauge auf HCl-Anilin; das hierbei zunächst in der Kälte entstehende Diazoamidobenzol lagert sich beim Erwärmen in Amidoazobenzol um.

Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 123° und siedet über 360°. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze, die gelb und violett gefärbt sind, und Wolle und Seide intensiv gelb färben. Das HCl-Salz krystallisirt aus Salzsäure in blauen Nadeln

oder Schuppen. Durch MnO_2 und Schwefelsäure wird das Amidoazobenzol zu Chinon oxydirt. Durch Zinn und Salzsäure, Erhitzen mit Schwefelammonium oder Kochen mit Salzsäure (S. 601) wird es in Paradiamidobenzol und Anilin gespalten.

Das käufliche *Anilingelb* besteht gew. aus dem oxalsauren Salz des Amidoazobenzols. Das sog. *Säuregelb* oder *Echtgelb* besteht aus einem Gemenge von Sulfosäuren des Amidoazobenzols und wird durch Sulfuriren des letztern gewonnen, oder indem man Sulfanilsäure $C_6H_4(SO_3H).NH_2$ zuerst diazotirt und dann mit Anilin behandelt (v. Ber. **15**, 2184).

Phenyl-amidoazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.C_6H_5$, isomer mit Indulin, entsteht aus Diazobenzolchlorid mit Diphenylamin und bildet goldgelbe Blättchen, die bei 82° schmelzen. Seine Sulfosäure bildet das Tropäolin OO (S. 606).

Diamidoazobenzol $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$, Benzolazophenylendiamin, entsteht durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Metaphenylendiamin (S. 587) und bildet gelbe Nadeln, die bei 117° schmelzen. Sein HCl-Salz kommt im Handel unter dem Namen Chrysoïdin vor und färbt orangeroth. Durch Reduction wird es in Anilin und unsymm. Triamidobenzol $C_6H_3(NH_2)_3$ gespalten.

Das symm. **p-Diamidoazobenzol** $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$ ist noch nicht dargestellt worden. Seine Tetraalkylderivate bilden die sog. Azyline, welche durch Einwirkung von Stickstoffoxyd auf die tertiären Aniline (Dialkylaniline) gebildet werden (Ber. **16**, 1416 u. 2768):

$$2C_6H_5.NR_2 \text{ geben } R_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NR_2.$$

Aus Dimethyl- und Diaethylanilin entstehen so **Dimethylanilinazylin** $C_{16}H_{20}N_4$, resp. **Diaethylanilinazylin** $C_{20}H_{28}N_4$. Die Azyline sind rothe, basische Farbstoffe, die sich in Salzsäure mit purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösen. Durch Reduction (Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure) werden sie in 2 Mol. Dialkyl-p-phenylendiamin (S. 586) gespalten. Durch Erhitzen mit Alkyljodiden (4 Mol.) auf 100° werden sie ebenfalls gespalten, unter Bildung tetraalkylirter Paraphenylendiamine.

Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5 = H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_3\langle^{NH_2}_{NH_2}$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$; es entsteht zunächst durch Umwandlung einer Amidgruppe eine Diazoverbindung, welche weiter auf ein zweites Molecül des Diamins einwirkt. Sein HCl-Salz bildet das käufliche *Phenylenbraun* oder *Vesuvin* (Manchesterbraun, Bismarkbraun).

Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ (S. 591) entsteht aus Azobenzol durch Einwirkung von H_2S und Ammoniak auf die alkoholische Lösung, oder durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in farblosen Tafeln, riecht campherartig, schmilzt bei 131° und zerfällt weiter in Azobenzol und Anilin. An der Luft oxydirt es sich in alkoholischer Lösung zu Azobenzol. Durch Mineralsäuren erleidet es eine interessante Umwandlung in das isomere basische Benzidin (Diamidodiphenyl):

$$C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 \quad \text{bildet} \quad NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2.$$

Durch Erhitzen mit organischen Säuren entstehen Derivate des Benzidins (Ber. 17, 1181). Ueber fernere Bildungen von Hydrazoverbindungen und ihre Umlagerungen in Benzidinderivate s. Ber. 17, 463).

Diamidohydrazobenzol $C_6H_4(NH_2).NH.NH.C_6H_4(NH_2) = C_{12}H_{14}N_4$, früher als Diphenin bezeichnet, entsteht aus p-Dinitroazobenzol mit Schwefelammonium. Es bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei 145° und verbindet sich mit Säuren zu rothen Salzen. Mit Schwefelammonium erhitzt wird es in 2 Mol. Metaphenylendiamin gespalten.

Von den zahlreichen complicirteren Azoverbindungen, welche in der Technik als Farbstoffe Anwendung finden, seien hier noch folgende erwähnt. Dieselben sind entweder Azoamidoverbindungen (Azobasen), welche mit Säuren Salze bilden, oder Azophenolverbindungen (Azosäuren) (s. S. 601), die mit Basen Salz geben, welche die technischen Farbstoffe darstellen. Geeigneter in vielen Fällen sind die Sulfosäuren der Azobasen und Azosäuren (die Tropäoline, S. 600), deren Alkalisalze meist sehr beständige, in Wasser leicht lösliche Farbstoffe bilden. Man bezeichnet diese Farbstoffe meist mit willkührlichen Namen, unter Beifügung der Buchstaben G oder Y (gelb, yellow), O (orange) und R (roth), deren Anzahl annähernd die Intensität der Färbung ausdrückt. In neuester Zeit ist es gelungen auch violette und blaue Azofarbstoffe (meist Tetraazoverbindungen, S. 602) darzustellen.

Tropäolin O oder R (Chrysoïn, Chrysoïlin) $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_6H_3(OH)_2$, Resorcin-azo-benzolsulfosäure, entsteht aus p-Diazobenzolsulfosäure mit Resorcin (Ber. 11, 2195).

Tropäolin OO (Orange IV) $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_6H_4.NH.C_6H_5$. Diphenylamin-azo-benzolsulfosäure, entsteht aus Diazobenzolsulfosäure und Diphenylamin und findet als Indicator in der Alkalimetrie Anwendung (Ber. **16**, 1989). Durch Spaltung zerfällt es in Sulfanilsäure $C_6H_4(NH_2).SO_3H$ und Amidodiphenylamin (S. 568).

Tropäolin OOO, No. I (Orange I) entsteht aus Diazobenzolsulfosäure und α-Naphtol. **Tropäolin** OOO, No. II (Orange II) entsteht aus Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtol (s. Naphtole).

Helianthin, Methylorange (Orange III) $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, Dimethylanilin-azo-benzolsulfosäure, entsteht aus Diazobenzolsulfosäure und Dimethylanilin (Ber. **10**, 528). Ueber eine andere Darstellung s. Ber. **17**, 1490. Dasselbe, wie auch das ganz analoge **Aethylorange** (aus Diaethylanilin), dient als empfindlichster Indicator in der Alkalimetrie; durch Mineralsäuren wird die alkalische orange Lösung in rosa übergeführt, wobei $CO_2.H_2S$ und Essigsäure in der Kälte nicht einwirken (Chem. Zeit. VI, 1249, Ber. VII, Ref. 185). Durch Spaltung zerfällt das Helianthin in Sulfanilsäure und p-Amido-dimethylanilin (S. 566), das sich sehr zur Darstellung von Methylenblau eignet.

Verschiedene **Ponceau's** (R, RR, G, GG etc.) werden aus Diazoxylolen und Diazocumolen (S. 585) mit Naphtoldisulfosäuren gewonnen. Die **Biebricher Scharlache** werden aus Sulfosäuren des Amidoazobenzols $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$ (der Diazochloride) mit β-Naphtol gewonnen und stellen Tetraazoverbindungen dar (Ber. **13**, 1838).

Safranine und Induline.

Zu den Azofarbstoffen wurden früher auch die Safranine und Induline gerechnet, da sie ursprünglich aus Azokörpern gewonnen wurden; sie besitzen aber eine andere Constitution als die letzteren, da sie durch Reduction nicht gespalten werden (s. unten).

Als Safranine bezeichnet man eine Reihe von gelben bis rothen Farbstoffen, vom Typus $C_{18}H_{14}N_4$, welche durch Oxydation (mit Chromsäure) eines Gemenges eines Paradiamins mit Monoaminen (2 Mol., von denen eins ein primäres Amin sein muss) gebildet werden (Ber. **16**, 464 u. 864). Dieselben entstehen auch aus p-Diamido-diphenylamin $H_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$ (S. 568) durch Oxydation eines Gemenges desselben mit einem primären Monamin (1 Mol.). Durch Reductionsmittel werden die Safranine unter Aufnahme von 2 H-Atomen (Ber. **17**, 226) in Leukoverbindungen übergeführt, die durch Oxydation wieder die Safranine geben; eine Spaltung wie bei den Azoverbindungen findet nur schwierig statt. Charakteristisch für die Safranine ist ihr Verhalten gegen -en. Ihre HCl-Salze lösen sich in Wasser mit gelbbrauner

Farbe, welche durch Zusatz von conc. Salzsäure oder Schwefelsäure successive in violett, tiefblau, dunkelgrün und zuletzt lichtgrün übergeht; beim Verdünnen mit Wasser treten die umgekehrten Farbenerscheinungen auf.

Das niedrigste Glied der Safranine ist das **Phenylensafranin** $C_{18}H_{14}N_4$, Phenolsafranin, welches aus p-Phenylendiamin mit Anilin entsteht. Das **Dimethyl-phenylensafranin** $C_{18}H_{12}(CH_3)_2N_4$ entsteht aus Dimethyl-p-phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$ oder aus Nitrosodimethylanilin (S. 565) mit Anilin, das **Tetramethyl-phenylensafranin** $C_{18}H_{10}(CH_3)_4N_4$ aus Dimethyl-p-phenylendiamin mit Dimethylanilin und Anilin. Ferner existiren ganz analoge Aethylderivate (Ber. **16**, 470).

Das **gew. Safranin** $C_{21}H_{20}N_4$, **Toluylensafranin**, entsteht aus Toluylendiamin und Toluidin (2 Mol.) (Ber. **13**, 307); ferner aus Amidoazotoluol durch Erhitzen von HCl-Orthotoluidin (Ber. **10**, 875). Sein HCl-Salz kommt im Handel als bräunliche Paste oder gelbrothes Pulver vor und ersetzt in der Baumwoll- und Seidenfärberei den Safflor. Mit Anilin erhitzt bildet es einen violetten Farbstoff $C_{27}H_{24}N_4$ (Phenylsafranin $C_{21}H_{19}(C_6H_5)N_4$), der wahrscheinlich identisch ist mit **Mauveïn** $C_{27}H_{24}N_4$ (Mauvanilin). Letzteres stellt den ersten technisch verwertheten Anilinfarbstoff dar (Perkin 1856) und wird durch Oxydation von Anilinöl mit Kaliumchromat und Schwefelsäure erhalten.

Als Zwischenproducte zu den Safraninen entstehen bei der kalten Oxydation von p-Phenylendiaminen mit Aminen (1 Mol.) blaue und grüne Farbstoffe, welche meist wenig beständig sind und beim Erwärmen in Safranine übergehen (Ber. **16**, 472). Es gehören hierher *Phenylenblau*, *Toluylenblau* und das sog. **Dimethylphenylengrün** (von Bindschedler). Letzteres entsteht durch kalte Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Dimethylanilin (Ber. **16**, 865). Sein HCl-Salz $C_{16}H_{19}N_3.HCl$ löst sich in Wasser mit grüner Farbe und färbt Seide gelbgrün. Durch Reduction (Addition von 2H) entsteht aus ihm Tetramethyl-diamidodiphenylamin $C_{16}H_{21}N_3$ (S. 568), welches durch Oxydation wieder Dimethylphenylengrün bildet. Das Tetramethyl-diamidodiphenylamin (die Leukobase des Grüns) ist daher durch Zusammentritt von Dimethylparaphenylendiamin mit Dimethylanilin gebildet:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.N(CH_3)_2$$
$$= (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2.$$

Bei der Bildung von Dimethylphenylengrün aus letzterem (durch Austritt von 2H) ist wahrscheinlich eine Bindung zweier N-Atome anzunehmen.

Durch Oxydation des Dimethylphenylengrüns mit HCl-Anilin entsteht das Tetramethyl-phenylensafranin (Ber. **16**, 869):

$$C_{16}H_{19}N_3 + C_6H_5.NH_2 + O_2 = C_{22}H_{22}N_4 + 2H_2O,$$

wobei wahrscheinlich der Imidwasserstoff des Diphenylamins durch

den Anilinrest ersetzt wird, so dass die Safranine als Derivate des Triphenylamins $(C_6H_5)_3N$ aufzufassen sind.

Das aus p-Phenylendiamin mit Anilin durch kalte Oxydation entstehende, sehr unbeständige **Phenylenblau** $C_{12}H_{11}N_3$ giebt durch Reduction p-Diamido-diphenylamin (S. 568). Das **Toluylenblau** $C_{15}H_{18}N_4$ $= C_{15}H_{16}(NH_2)N_3$ entsteht aus Toluylendiamin (α-Diamidotoluol, S. 587) durch Einwirkung aus Nitrosodimethylanilin (Ber. **12**, 933). Es löst sich in Wasser mit kornblumenblauer Farbe und bildet durch Kochen mit Wasser **Toluylenroth** $C_{15}H_{16}N_4$, das sich wie ein Safranin verhält (Ber. **16**, 475).

Als Induline bezeichnet man violette und blaue Farbstoffe, welche beim Erhitzen von Amidoazobenzolen mit HCl-Anilinen (unter Abscheidung von Ammoniak) gebildet werden:

$$\underset{\text{Amidoazobenzol}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2} + C_6H_5.NH_2.HCl = \underset{\text{Azodiphenylblau.}}{C_{18}H_{15}N_3} + NH_4Cl$$

Leichter entsteht das Indulin (Azodiphenylblau) aus Phenylamidoazobenzol (S. 604) mit HCl-Anilin, wobei zunächst eine Spaltung des Amidoazobenzols unter Bildung eines Diamins anzunehmen ist (Ber. **17**, 76).

Das Prototyp der Induline ist das **Azodiphenylblau, Violanilin** $C_{18}H_{15}N_3$ (isomer mit Phenylamidoazobenzol), das auch vielfach durch Oxydation von reinem Anilin entsteht und in der Fuchsinschmelze enthalten ist. Sein HCl-Salz ist hellblau und färbt Wolle und Seide violettblau.

Zu den Indulinen gehört wahrscheinlich auch das Anilinschwarz $C_{30}H_{27}N_5$ (?), das durch Oxydation von Anilin mit Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kupfer- oder Vanadiumsalzen gewonnen wird. Es bildet ein dunkelgrünes, amorphes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Es findet im Kattundruck zum Schwarzfärben Anwendung, in der Weise, dass seine Bildung erst auf der Faser bewirkt wird. Durch Reduction (Erhitzen mit Zinn und Salzsäure) entstehen aus ihm p-Phenylendiamin und Diamidodiphenylamin.

In naher Beziehung zu den Safraninen stehen ferner die Indophenole, welche bei den Phenolchlorimiden abgehandelt werden.

Hydrazinverbindungen.

Die Hydrazine stehen in naher Beziehung zu den Diazokörpern:

$$\underset{\text{Salpetersaures Diazobenzol}}{C_6H_5.N{:}N.O.NO_2} \qquad \underset{\text{Salpetersaures Hydrazin.}}{C_6H_5.NH.NH_2\,,\,HNO_3}$$

Sie sind Derivate des in freiem Zustande nicht bekannten

Diamids oder Hydrazins $H_2N.NH_2$ (vgl. S. 159). Dieselben entstehen:

1) Aus den Diazoverbindungen durch Einwirkung von Alkalisulfiten. Lässt man auf salpetersaures oder salzsaures Diazobenzol in der Kälte neutrales Kaliumsulfit einwirken, so entsteht zunächst das gelb gefärbte Kaliumsalz der Diazobenzolsulfosäure (S. 595):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + SO_3K_2 = C_6H_5.N_2.SO_3K + NO_3K;$$

wirkt man aber mit primärem Kaliumsulfit bei 20—30° ein, so entsteht durch weitere Reduction der Diazosulfosäure sogleich das farblose benzolhydrazinsulfosaure Kalium:

$$C_6H_5.N_2.SO_3K + H_2 = C_6H_5.N_2H_2.SO_3K.$$

In gleicher Weise lässt sich auch das gelbe diazosulfosaure Salz durch schweflige Säure, oder besser durch Zinkstaub und Essigsäure, zu der Hydrazinverbindung reduciren.

Durch Erhitzen des sulfosauren Salzes mit Salzsäure lässt sich das HCl-Salz des Hydrazins gewinnen:

$$C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5.N_2H_3.HCl + SO_4KH,$$

aus welchem man durch Alkalien das freie Hydrazin $C_6H_5.N_2H_3$ abscheidet.

Zur Darstellung von Phenylhydrazin (Benzolhydrazin) löst man 20 Th. Anilin in 50 Th. Salzsäure (vom sp. Gew. 1,19) und 80 Th. Wasser und fügt die aequivalente Menge Kalium- oder Natriumnitrit (in 2 Th. Wasser gelöst) hinzu. Die so erhaltene Lösung von Diazobenzolchlorid $C_6H_5.N_2Cl$ fügt man allmählich in eine kalte Lösung von Natriumsulfit (2 Mol.); es scheidet sich dann phenylhydrazinsulfonsaures Natrium aus, gemengt mit dem gelben diazosulfonsauren Salz, welches man durch Erwärmen mit Zinkstaub (unter Zusatz von Essigsäure) völlig reducirt. Die filtrirte farblose Lösung des hydrazinsulfonsauren Salzes wird mit conc. Salzsäure ($^1/_3$ Vol.) zum Kochen erhitzt und durch Aetznatron das Hydrazin ausgeschieden (Ann. **190**, 78).

2) Aus den Diazochloriden durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure (Ber. **16**, 2976):

$$C_6H_5.N_2Cl + 2SnCl_2 + 4HCl = C_6H_5.N_2H_3.HCl + 2SnCl_4.$$

Dies Verfahren giebt namentlich dann gute Resultate, wenn das HCl-Hydrazin (wie die Naphtylhydrazine) schwer löslich ist (Ber. **17**, 572).

3) Aus den Diazoamidokörpern durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung, wobei sie in Aniline und Hydrazine zerfallen:

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5} + 2H_2 = \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.N_2H_3} + \underset{\text{Anilin.}}{NH_2.C_6H_5}$$

4) Aus den Nitrosoaminen (vgl. S. 156 u. 558) durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure:

$$\underset{\text{Phenylaethylnitrosamin}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NO} + 2H_2 = \underset{\text{Phenylaethylhydrazin.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2} + H_2O.$$

Die Hydrazine der Benzolreihe sind einsäurige Amine, die sich direct mit 1 Aeq. der Säuren zu krystallinischen Salzen vereinigen.

Durch Einwirkung der Alkyljodide oder -bromide wird in ihnen der Wasserstoff der NH-Gruppe durch Alkyle ersetzt und entstehen so **secundäre** Phenylhydrazine, die mit den durch Reduction der Nitrosoamine erhaltenen identisch sind. Letztere werden nicht mehr substituirt, sondern vereinigen sich mit den Alkylhaloiden zu Ammoniumverbindungen — wie Diaethylphenylazoniumbromid $\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}$. Durch Einwirkung der Säurechloride auf die primären Hydrazine werden in ihnen 1 und 2 H-Atome durch Säureradicale ersetzt.

Mit salpetriger Säure geben die primären Hydrazine, indem der Wasserstoff der Imidgruppe ersetzt wird, Nitrosoderivate, wie Phenylnitrosohydrazin $C_6H_5.N(NO).NH_2$, welche mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaction zeigen; aus den secundären Hydrazinen entstehen unter Abspaltung der NH_2-Gruppe Nitrosoamine:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NO.$$

Gegen Reductionsmittel sehr beständig, werden die Hydrazine leicht oxydirt und zerstört. Sie reduciren daher Salze der Schwermetalle und fällen aus der Fehling'schen Kupferoxydlösung Kupferoxydul; hierbei reagiren die primären Hydrazine schon in der Kälte, die secundären aber erst beim Erwärmen.

Die primären Phenylhydrazine können leicht wieder in Diazokörper zurückgewandelt werden; es geschieht das durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die schwefelsauren Salze:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + O \quad \text{giebt} \quad C_6H_5.N{:}N.X + H_2O.$$

Noch leichter werden die sulfosauren Salze (wie $C_6H_5.NH.NH.SO_3K$) (S. 609) umgewandelt, welche auch durch Erhitzen der Hydrazine mit Kaliumdisulfat $S_2O_7K_2$ erhalten werden können.

Durch Schütteln mit Quecksilberoxyd (in Chloroformlösung) oder mit verdünnter Eisenchloridlösung werden die secundären Phenylhydrazine in **Tetrazone** $C_6H_5.NR.N{:}N.NR.C_6H_5$ übergeführt.

Aehnlich dem Hydroxylamin $HO.NH_2$ (s. S. 189 u. 200) ver-

einigt sich Phenylhydrazin mit Aldehyden und Ketonen, Aldehyd- und Ketonsäuren zu öligen oder krystallinischen Verbindungen, wie $C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_5$ und $C_6H_5.NH.N:C\langle{}^{CH_3}_{C_6H_5}$ (Ber. 17, 572).

In gleicher Weise verbindet sich Phenylhydrazin auch mit den Glycosen (Dextrose, Lävulose, Galactose), mit Milchzucker und Maltose; Rohrzucker wird zunächst invertirt (Ber. **17**, 579).

Aehnlich wie Anilin (s. S. 572) vereinigt sich auch Phenylhydrazin mit Acetessigester zu Verbindungen, welche durch Condensation die Chinizinderivate bilden (Ber. 17, 546).

Mit Cyanhydrinen der Aldehyde und Ketone vereinigt sich Phenylhydrazin (ähnlich wie Anilin, S. 572) zu Hydrazinderivaten von Fettsäuren, wie $C_6H_5.N_2H_2.CH\langle{}^{CH_3}_{CO_2H}$ Phenylhydrazin-propionsäure (Ber. 17, 1455).

Phenylhydrazin $C_6H_5.N_2H_3$ bildet ein farbloses Oel, das bei 233° siedet; in der Kälte erstarrt es zu tafelförmigen Krystallen, die bei 23° schmelzen. In kaltem Wasser ist es nur schwer löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. An der Luft färbt es sich leicht roth bis braun. Die Nitrosoverbindung $C_6H_5.N(NO).NH_2$ bildet gelbliche Blättchen und wird durch verdünnte Alkalien sehr leicht durch Abspaltung von Wasser in Diazobenzolimid (S. 596) verwandelt:

$$C_6H_5.N(NO).NH_2 = C_6H_5.N\langle{}^{N}_{N}\!\!| + H_2O.$$

Methylphenylhydrazin ${}^{C_6H_5}_{CH_3}\rangle N.NH_2$ ist ein bei 223° siedendes Oel, das sich an der Luft durch Oxydation leicht bräunt. Mit alkalischer Kupferlösung oxydirt bildet es Methylanilin ${}^{C_6H_5}_{CH_3}\rangle NH$.

Diphenylhydrazin ${}^{C_6H_5}_{C_6H_5}\rangle N.NH_2$, aus Diphenylamin, bildet ein nicht erstarrendes Oel, verhält sich dem Methylphenylhydrazin ganz ähnlich und wird durch Oxydationsmittel wieder in Diphenylamin verwandelt.

p-Toluylhydrazin, aus Toluidin, schmilzt bei 61° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 240—244°.

Sulfoverbindungen.

Als Repräsentanten der hierher gehörenden Verbindungen mögen dienen:

$C_6H_5.SO_3H$ Benzolsulfosäure
$C_6H_5.SO_2H$ Benzolsulfinsäure
$(C_6H_5)_2SO_2$ Benzolsulfon
$(C_6H_5)_2S_2O_2$ Benzoldisulfoxyd.

Die **Sulfosäuren** der Benzolkohlenwasserstoffe (wie auch aller andern Benzolderivate) entstehen sehr leicht beim Mengen (oder Erwärmen) derselben mit conc. oder rauchender Schwefelsäure, während die Fettkörper nur schwieriger Sulfosäuren bilden (vergl. S. 145 und 264):

$$C_6H_6 + SO_4H_2 = C_6H_5.SO_3H + H_2O$$
$$C_6H_6 + 2SO_4H_2 = C_6H_4(SO_3H)_2 + 2H_2O.$$

In ähnlicher Weise wie Schwefelsäure wirkt auch Chlorsulfonsäure $ClSO_2.OH$ (Ber. **11**, 2061), und gelingt es mittelst derselben auch Trisulfosäuren darzustellen (Ber. **15**, 307). Ferner können einige Sulfosäuren aus Diazoamidokörpern mittelst schwefliger Säure gebildet werden (vgl. S. 593 u. Ber. **10**, 1715).

Lässt man PCl_5 auf die Sulfosäuren oder $POCl_3$ auf ihre Salze einwirken, so entstehen die **Chloranhydride** der Sulfosäuren, wie $C_6H_5.SO_2Cl$, welche mit Ammoniak die **Sulfamide** $C_6H_5.SO_2.NH_2$ bilden und durch Zink und Salzsäure zu Sulfhydraten (Thiophenolen) reducirt werden (v. S. 145):

$$C_6H_5.SO_2Cl + 3H_2 = C_6H_5.SH + 2H_2O + HCl.$$

Ersetzt man in den Sulfochloriden Chlor durch Wasserstoff, so entstehen die **Sulfinsäuren**, in denen das H-Atom an Schwefel gebunden ist (vgl. S. 135 u. Ber. **13**, 1281):

$$\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\!>\!SO_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!>\!SO_2$$

Sulfonchlorid Sulfinsäure.

Man gewinnt die Sulfinsäuren (ihre Salze) aus den Sulfochloriden durch Einwirkung von Zinkalkylen, oder von Natriumamalgam auf die aetherischen Lösungen, oder besser von Zinkstaub (vgl. S. 135 u. Ber. **13**, 1273).

Lässt man auf die Benzole Schwefelsäureanhydrid (oder $ClSO_3H$ einwirken, so entstehen die **Benzolsulfone** (v. S. 135):

$$2C_6H_6 + SO_3 + (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O,$$

welche auch bei der Destillation der Sulfosäuren (neben Benzolen) und durch Oxydation der Sulfide, wie $(C_6H_5)_2S$, gebildet werden; **Sulfoxyde** (v. S. 133) sind nur mit Alkylgruppen bekannt. Synthetisch entstehen die Benzolsulfone beim Erhitzen von Sulfosäuren mit Benzolen und P_2O_5, ferner bei der Einwirkung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid (Ber. **11**, 2066) auf ein Gemenge der Sulfochloride mit Benzolen, und können so auch gemischte Sulfone gewonnen werden:

$$C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_5.CH_3 = {C_6H_5 \atop C_6H_4(CH_3)} \!>\! SO_2 + HCl.$$

Man erhält so aus Benzolsulfosäure und Toluol, wie auch aus Toluolsulfosäure und Benzol ein und dasselbe Phenyltolylsulfon, wodurch *die Bindung der beiden Gruppen an Schwefel* und *die Sechswerthigkeit des letzteren* erwiesen wird (Ber. **11**, 2181).

Gemischte Sulfone, die Alkyle enthalten, werden aus den Natriumsalzen der Sulfinsäuren durch Einwirkung von Alkylhaloiden gebildet (vgl. S. 135):

$$C_6H_5.SO_2Na + C_2H_5Br = \underset{\text{Phenylaethylsulfon.}}{{C_6H_5 \atop C_2H_5} \!>\! SO_2} + NaBr$$

Die sog. Benzoldisulfoxyde, wie $(C_6H_5)_2S_2O_2$ sind die Ester der Benzolthiosulfosäuren:

$$C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5.SO_2.SH.$$

Letztere (ihre Salze) entstehen aus den Chloriden der Sulfosäuren durch Einwirkung von Schwefelalkalien:

$$C_6H_5.SO_2Cl + K_2S = \underset{\text{Benzolthiosulfos. Kalium.}}{C_6H_5.SO_2.SK} + KCl$$

Wirkt man auf diese Salze mit Alkylhaloiden ein, so werden die Alkylester der Thiosulfosäuren (die Disulfoxyde) gebildet (Ber. **15**, 121):

$$C_6H_5.SO_2.SK + C_2H_5J = C_6H_5.SO_2.S.C_2H_5 + KJ.$$

Die Phenylester, wie $C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5$, entstehen durch Oxydation der Thiophenole mit Salpetersäure, und beim Erhitzen der Sulfinsäuren mit Wasser über 100°. Die freien Thiosulfosäuren zerfallen leicht, ähnlich der unterschwefligen Säure, in Sulfinsäuren und Schwefel.

Die Sulfosäuren der Benzolreihe sind denen der Fettreihe ganz ähnlich. Sie sind sehr beständig und werden durch Kochen mit Alkalien nicht zersetzt. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Phenole:

$$C_6H_5.SO_3K + KHO = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

Bei der Destillation mit Cyankalium (oder trockenem gelben Blutlaugensalz) entstehen Nitrile:

$$C_6H_5.SO_3K + CNK = C_6H_5.CN + SO_3K_2.$$

Die freien Säuren bilden bei der trocknen Destillation Kohlenwasserstoffe (neben Phenylsulfonen):

$$C_6H_5.SO_3H = C_6H_5 + SO_3.$$

Glatter findet diese Spaltung statt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° oder durch Destillation der Ammoniumsalze (s. S. 532).

Die Sulfosäuren substituirter Kohlenwasserstoffe werden entweder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Kohlenwasserstoffe, oder durch Substitution der Sulfosäuren erhalten.

Beim Nitriren wird häufig die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt; ebenso wird sie beim Erhitzen mit PCl_5 zuweilen durch Chlor vertreten:

$$C_6H_4Cl.SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_4Cl_2 + PCl_3O + SOCl_2.$$

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150—200° wird in den meisten substituirten Benzolsulfosäuren die Sulfogruppe durch Wasserstoff ersetzt:

$$C_6H_4Br.SO_3H + H_2O = C_6H_5Br + SO_4H_2.$$

In gleicher Weise entstehen aus den Nitrobenzolsulfosäuren Nitrobenzole, aus den Amidosulfosäuren Amidobenzole (Ber. **10**, 317). Eine gleiche Verdrängung der Sulfogruppe findet zuweilen auch durch Chlor und Brom statt (Ber. **16**, 617).

Die Sulfinsäuren sind wenig beständig und zerfallen beim Erhitzen oder längeren Stehen über Schwefelsäure in Sulfosäuren und Disulfoxyde. An der Luft und durch Oxydationsmittel (namentlich BaO_2) werden sie zu Sulfosäuren oxydirt. Mit Schwefel verbinden sich ihre Salze zu thiosulfosauren Salzen. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfallen sie in Benzole und Alkalisulfite:

$$C_6H_5.SO_2K + KOH = C_6H_6 + SO_3K_2.$$

Benzolsulfosäure $C_6H_5.SO_3H$. Zur Darstellung wird das Gemenge gleicher Theile Benzol und gew. Schwefelsäure einige Zeit gekocht; oder man schüttelt Benzol mit rauchender Schwefelsäure. Alsdann verdünnt man mit Wasser und sättigt mit Baryum- oder Bleicarbonat. Aus den so gewonnenen Salzen wird die freie Sulfosäure mittelst Schwefelsäure, resp. H_2S abgeschieden.

Die Benzolsulfosäure krystallisirt in kleinen Tafeln $C_6H_5.SO_3H + 1^1/_2H_2O$, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind und an der Luft zerfliessen. Bei der trockenen Destillation bildet sie Benzol und (in geringer Menge) Phenylsulfon; beim Schmelzen mit Kali entsteht Phenol.

Ihr *Baryumsalz* $(C_6H_5.SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Alkohol schwer löslich. Das *Zinksalz* $(C_6H_5.SO_3)_2Zn + 6H_2O$ krystallisirt in sechsseitigen Tafeln.

Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ ist ein in Wasser unlösliches Oel, das sich in Alkohol und Aether löst; sp. Gew. 1,378 bei 23°. Unter 0° erstarrt es krystallinisch. Siedet unter Zersetzung bei 247°. Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich in die Säure übergeführt. Man gewinnt es durch schwaches Erwärmen von $C_6H_5.SO_3Na$ mit PCl_5 und Behandeln des Productes mit Wasser. Erwärmt man das Chlorid mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat, so entsteht **Benzolsulfamid** $C_6H_5.SO_2.NH_2$, das aus Alkohol

in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 149° und sublimirt. Silbernitrat fällt aus der alkoholischen Lösung $C_6H_5.SO_2.NHAg$. Der Amidwasserstoff kann ferner durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden.

Benzolsulfinsäure $C_6H_5.SO_2H$ (ihr Zinksalz), wird durch Einwirkung von Zinkstaub auf Benzolsulfochlorid erhalten. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in grossen glänzenden Prismen und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 69° und zersetzt sich bei 100°. An der Luft oxydirt sie sich leicht zu Benzolsulfosäure. Das Silbersalz $C_6H_5.SO_2Ag$ ist in Wasser schwer löslich.

Phenylsulfon $(C_6H_5)_2SO_2$, **Sulfobenzid**, entsteht bei der Destillation von Benzolsulfosäure und durch Oxydation von Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$. Man gewinnt es durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder von SO_3 auf Benzol. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in Tafeln. Schmilzt bei 128—129° und destillirt unzersetzt. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird es in Benzolsulfosäure übergeführt: $(C_6.H_5)_2SO_2 + SO_4H_2 = 2C_6H_5.SO_3H$. Beim Erhitzen mit PCl_5 oder im Chlorstrom zerfällt es nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2SO_2 + Cl_2 = C_6H_5Cl + C_6H_5.SO_2Cl.$$

Auch bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht entsteht C_6H_5Cl und dessen Additionsproducte.

Benzoldisulfoxyd $(C_6H_5)_2S_2O_2$ (S. 613) entsteht neben Benzolsulfosäure beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser auf 130°. Krystallisirt in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 130°. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether.

Benzoldisulfosäuren $C_6H_4\begin{matrix}\diagup SO_3H\\ \diagdown SO_3H\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf 200° entstehen Meta- und Parabenzoldisulfosäure, und zwar vorherrschend die erstere, welche durch längeres Erhitzen in die Parasäure übergeht (Ber. 9, 550); man trennt dieselben durch Krystallisation der Kaliumsalze. Die Metadisulfosäure (1, 3) entsteht auch aus Parabrombenzolsulfosäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 220° und Ersetzen des Broms mittelst Natriumamalgam; ferner aus Disulfanilsäure (S. 617) mittelst der Diazoverbindung.

Die Orthobenzoldisulfosäure (1, 2) ist aus Metaamidobenzolsulfosäure durch weitere Sulfurirung und Ersetzung der NH_2-Gruppe erhalten worden. Die Schmelzpunkte der Sulfochloride und Sulfamide der 3 isomeren Disulfosäuren sind:

	Ortho	Meta	Para
$C_6H_4(SO_2Cl)_2$	105°	63°	132°
$C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$	233°	229°	288°.

Durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz bilden die Disulfosäuren die entsprechenden Dicyanide $C_6H_4(CN)_2$ (s. Nitrile). Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sowohl die Meta- als auch die Parasäure Resorcin (Metadioxybenzol); bei niedrigerer Temperatur entsteht aus Beiden zuerst Metaphenolsulfosäure $C_6H_4(OH).SO_3H$.

Die **Chlorbenzolsulfosäuren** $C_6H_4Cl.SO_3H$ entstehen aus den 3 Amidobenzolsulfosäuren durch Behandeln ihrer Diazoverbindungen mit Salzsäure. Die (1, 4)-Säure entsteht ebenfalls durch Einwirkung von SO_4H_2 auf C_6H_5Cl. Das Amid der (1, 2)-Säure schmilzt bei 182^0; das Amid der (1, 3)-Säure bei 148^0, das der (1, 4)-Säure bei 143^0. Das Chlorid der (1, 4)-Säure $C_6H_4Cl.SO_2Cl$ (bei 51^0 schmelzend) giebt beim Erhitzen mit PCl_5 (1, 4)-$C_6H_4Cl_2$.

Die **Brombenzolsulfosäuren** $C_6H_4Br.SO_3H$ entstehen aus den 3 Amidobenzolsulfosäuren durch Behandeln ihrer Diazoverbindungen mit HBr-Säure. Die (1, 4)-Säure entsteht ebenfalls durch Erhitzen von C_6H_5Br mit SO_4H_2 oder SO_3HCl; die (1, 3)-Säure durch Erhitzen von Benzolsulfosäure mit Brom auf 100^0 oder durch Einwirkung von Brom auf $C_6H_5.SO_3Ag$ bei gewöhnlicher Temperatur. Sie bilden sehr zerfliessliche krystallinische Körper; die Parasäure schmilzt bei 88^0. Beim Schmelzen mit KOH geben alle drei Säuren Resorcin (1, 3). Durch Destillation ihrer Kaliumsalze mit Cyankalium oder trockenem Blutlaugensalz geben sie Dicyanide $C_6H_4(CN)_2$, welche Dicarbonsäuren bilden.

Nitrobenzolsulfosäuren $C_6H_4(NO_2).SO_3H$. Löst man Nitrobenzol in rauchender Schwefelsäure, oder Benzolsulfosäure in conc. Salpetersäure, so entstehen alle drei Nitrobenzolsulfosäuren, — die (1, 4)-Säure in vorherrschender Menge. Zur Trennung führt man sie mittelst der Chloride in ihre Amide $C_6H_4(NO_2).SO_2.NH_2$ über, welche man dann krystallisirt. Die freien Säuren bilden sehr zerfliessliche krystallinische Massen. Ihre Chloride schmelzen: (1, 2) bei 67^0; (1, 3) bei 60^0; (1, 4) ist flüssig. Ihre Amide schmelzen: (1, 2) bei 186^0; (1, 3) bei 161^0; (1, 4) bei 131^0. Durch Schwefelammonium werden sie zu den entsprechenden Amidobenzolsulfosäuren reducirt.

Amidobenzolsulfosäuren $C_6H_4(NH_2).SO_3H$. Sie entstehen durch Reduction der drei Nitrobenzolsulfosäuren mit Schwefelammonium. Die Parasäure, gew. **Sulfaninsäure** genannt, wird durch Erhitzen von Anilin (1 Th.) mit rauchender Schwefelsäure (2 Th.) auf 180^0 bis zum Auftreten von SO_2 gewonnen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich als krystallinische Masse aus. Ihre Diazoverbindungen werden durch HBr in die entsprechenden Brom-

benzolsulfosäuren, durch HCl in die Chlorbenzolsulfosäuren übergeführt.

Alle drei Amidobenzolsulfosäuren sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich. Die (1, 2)-Säure krystallisirt entweder wasserfrei in Rhomboëdern oder mit $^1/_2H_2O$ in vierseitigen Prismen, die nicht verwittern. Die (1, 3)-Säure krystallisirt in feinen Nadeln, oder mit $1^1/_2H_2O$ in verwitternden Prismen. Die Natriumsalze der Amidobenzolsulfosäuren bilden mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate (Ber. **17**, 708).

Die Sulfanilsäure (1, 4) entsteht auch durch Erhitzen von (1, 4)- und (1, 2)-phenolsulfosaurem Anilin:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SO_3H.NH_2.C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown SO_3H\end{matrix} + C_6H_5.OH$$

oder von aethylschwefelsaurem Anilin auf 200°:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown OH.NH_2.C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown SO_3H\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Anilin und nicht Amidophenol. Sie krystallisirt aus heissem Wasser mit 1 Mol. H_2O in rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern und löst sich in 112 Th. Wasser von 15° (Ber. **14**, 1933). Bei der Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure oder mit Chromsäure bildet sie in beträchtlicher Menge Chinon.

Durch salpetrige Säure geht die Sulfanilsäure in **Diazobenzolsulfosäure** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup SO_3 \\ \diagdown N:N\end{matrix}\!\!>$ über, welche in kaltem Wasser fast unlöslich ist, aus heissem Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt. Zur Darstellung löst man Sulfanilsäure in Natronlauge, versetzt mit der aequivalenten Menge Natriumnitrit und giesst die Lösung in verd. Schwefelsäure. Mit Wasser auf 80° erhitzt geht die Diazosäure in Paraphenolsulfosäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup SO_3H \\ \diagdown OH\end{matrix}$ über; beim Erhitzen mit absolutem Alkohol giebt sie Benzolsulfosäure. Durch Schwefelwasserstoff wird sie wieder in Sulfanilsäure umgewandelt. Mit Anilinen und Phenolen vereinigt sie sich zu Tropäolinen (s. S. 600).

In gleicher Weise werden auch Ortho- und Meta-amidobenzolsulfosäure durch salpetrige Säure, sowohl in wässeriger als alkoholischer Lösung, in Diazoverbindungen $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N_2 \diagdown \\ \diagdown SO_3 \diagup\end{matrix}$ übergeführt; Diazoamidoverbindungen (wie bei den Amidobenzoësäuren) entstehen hierbei nicht (Ber. **10**, 1536).

Durch längeres Erhitzen der Sulfanilsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 180° entsteht die **Disulfanilsäure** $C_6H_3(NH_2)(SO_3H)_2$ (1, 4, 2—NH_2 in 1), welche durch Ersetzung der Amidogruppe Metabenzoldisulfosäure (S. 615) bildet.

Toluolsulfosäuren $C_6H_4(CH_3).SO_3H$. Beim Lösen von Toluol in Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure entsteht wesentlich die Paraverbindung, neben der Ortho- und Metaverbindung (Ber. 17, Ref. 283). Das Chlorid der Parasäure ist fest und schmilzt bei 69°, das der Orthosäure ist flüssig. Mit Aetzkali geschmolzen bildet die Parasäure Parakresol und Paraoxybenzoësäure, die Orthosäure aber Orthokresol und Salicylsäure. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht aus ersterer Parasulfobenzoësäure, während letztere zerstört wird.

Durch Erhitzen von Toluol mit rauchender Schwefelsäure werden Toluoldisulfosäuren gebildet. Die Sulfosäuren der höheren Benzole sind bei den letzteren erwähnt worden.

Phenole.

Durch Ersetzung von Wasserstoff in den Benzolen durch Hydroxyle deriviren die ein-, zwei- und dreiwerthigen Phenole:

$C_6H_5.OH$	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Phenol	Dioxybenzole	Trioxybenzole.

Die Phenole entsprechen den tertiären Alkoholen, indem sie durch Oxydation weder Säuren noch Ketone zu bilden vermögen. Ihr von den Alkoholen abweichender, säureähnlicher Charakter wird durch die mehr negative Natur der Phenylgruppe bedingt (S. 520). Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Phenole sind folgende:

1) Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung der Amidokörper, oder Zersetzung der Diazoverbindungen durch Kochen mit Wasser (v. S. 591).

Von den Diazoverbindungen eignen sich namentlich die schwefelsauren Salze, indem die salpetersauren Salze meist leicht Nitrophenole bilden. Am besten löst man die Amidoverbindungen in verdünnter Schwefelsäure (2 Aeq.), fügt wässerige Kaliumnitritlösung hinzu (1 Mol.) und kocht die stark verdünnte Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung.

2) Schmelzen der Sulfosäuren mit Kali- oder Natronhydrat:

$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + SO_3K_2$$

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown SO_3K\end{matrix} + KOH = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown OH\end{matrix} + SO_3K_2.$$

Die Sulfogruppe wird hierbei als schwefligsaures Salz abgespalten (vgl. S. 146).

Die Operation wird in einer Silberschale bei höherer oder niederer Temperatur ausgeführt, die Schmelze mit Schwefelsäure übersättigt und das Phenol meist mit Aether ausgeschüttelt.

In den halogen-substituirten Sulfosäuren oder Phenolen werden beim Schmelzen mit Alkalien auch die Halogene durch HO-Gruppen ersetzt, unter Bildung mehrwerthiger Phenole:

$$C_6H_4Cl.SO_3K + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + SO_3K_2 + KCl$$
$$C_6H_4Cl.OH + KOH = C_6H_4(OH)_2 + KCl.$$

Zuweilen wird indessen die Sulfogruppe, unter Abspaltung als Sulfat, durch Wasserstoff ersetzt; so giebt Kresolsulfosäure Kresol.

3) In geringer Menge entsteht Phenol aus Benzol durch Einwirkung von Ozon, von Wasserstoffhyperoxyd (Palladiumwasserstoff und Wasser, ferner beim Schütteln mit Natronlauge und Luft (Ber. **14**, 1144).

4) Die halogen-substituirten Benzole reagiren nicht mit Alkalien; wenn aber zugleich Nitrogruppen vorhanden sind, so werden die Halogene schon beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien ersetzt — und zwar um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden. So geben Ortho- und Para-chlornitrobenzol (nicht aber Meta-) durch Erhitzen mit Natronlauge auf 120° die entsprechenden Nitrophenole (v. S. 552); die Dinitrochlorbenzole reagiren schon beim Kochen mit Carbonaten, das Trinitrochlorbenzol schon mit Wasser.

Durch Kochen von p-Chlornitrobenzol mit Natron und 60%-gen Alkohol entstehen Nitrophenolaether $C_6H_4(NO_2).OR$; bei Anwendung von absolutem Alkohol findet zugleich Reduction unter Bildung von Chlorazobenzol statt (Ber. **15**, 1005).

Auch die Amidogruppe wird in den Nitroamidokörpern durch Kochen mit wässerigen Alkalien durch Hydroxyl ersetzt; Ortho- und para-nitranilin $C_6H_4(NO_2).NH_2$ (nicht aber Meta-) geben die entsprechenden Nitrophenole. In gleicher Weise reagiren auch Orthodinitroproducte (vgl. S. 550).

5) Trockene Destillation der Salze der Oxysäuren der Benzolreihe mit Kalk (vgl. S. 532):

$$\underset{\text{Oxybenzoësäure}}{C_6H_4(OH).CO_2H} = \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5.OH} + CO_2$$
$$\underset{\text{Gallussäure}}{C_6H_2(OH)_3.CO_2H} = \underset{\text{Pyrogallol}}{C_6H_3(OH)_3} + CO_2$$

6) Trockene Destillation verschiedener complicirter Kohlenstoffverbindungen, wie Holz und Steinkohlen. Um die Phenole aus dem Steinkohlentheeröl abzuscheiden, schüttelt man die bei 150—200° siedende Fraction mit wässeriger Kalilauge, trennt die wässerige Lösung von dem aus Kohlenwasser-

stoffen bestehenden Oel, und sättigt dieselbe mit Salzsäure. Die ausgeschiedenen Phenole werden durch fractionirte Destillation gereinigt. Die Holztheeröle (*Kreosot*) bestehen aus einem Gemenge verschiedener Phenole und ihrer Aether; der von 180—300⁰ siedende Antheil enthält Phenol $C_6H_5.OH$, Parakresol $C_6H_4(CH_3).OH$, Phlorol $C_6H_3(CH_3)_2.OH$, ferner Guajacol $C_6H_4(O.CH_3).OH$, Kreosol $C_6H_3(CH_3)(O.CH_3).OH$ und die Dimethylaether von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$, Methyl- und Propylpyrogallol (Ber. **14**, 2005).

7) Eine Synthese der höheren Phenole durch Einführung von Alkylen in den Benzolkern (v. S. 531) findet leicht beim Erhitzen der Phenole mit Alkoholen und $ZnCl_2$ auf etwa 200⁰ statt (Ber. **14**, 1842, **17**, 669):

$$C_6H_5.OH + C_2H_5.OH = C_6H_4(C_2H_5).OH + H_2O.$$

Zugleich entstehen hierbei Alkylaether der Phenole; mit Methylalkohol entsteht nur Methylphenol $C_6H_5.O.CH_3$. Aehnlich wie $ZnCl_2$ wirken condensirend auch $MgCl_2$ (Ber. **16**, 792) und primäre Alkalisulfate (Ber. **16**, 2541). Mit Salicylsäure condensiren sich Phenol und Resorcin beim Erhitzen mit Zinnchlorid zu Ketonen, wie Dioxybenzophenon $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4.OH$ (Ber. **16**, 2298).

8) Im Thierorganismus werden verschiedene Benzolkörper in Phenole verwandelt; so entsteht aus Benzol Phenol, aus Brombenzol Bromphenol, aus Anilin Amidophenol, aus Phenol Hydrochinon. Verschiedene Phenole finden sich fertig gebildet als Phenolschwefelsäuren (S. 623) im Harn von Säugethieren.

Die Phenole sind die Analoga der tertiären Alkohole, besitzen aber einen mehr säureähnlichen Charakter (S. 618); ihr Hydroxylwasserstoff kann bei Einwirkung von Basen, namentlich der Alkalien, leicht durch Metalle ersetzt werden. Durch Kohlensäure werden aus diesen Salzen die Phenole wieder ausgeschieden. Die säureähnliche Natur der Phenole wird durch den Eintritt negativer Gruppen in den Benzolkern erhöht; so zeigt das Trinitrophenol die Eigenschaften einer Säure, indem es kohlensaure Salze zerlegt.

Der Hydroxyl-wasserstoff der Phenole kann ferner durch Alkohol- und Säure-radicale ersetzt werden.

Die Alkoholaether entstehen: durch Einwirkung der Alkyljodide auf die Salze der Phenole (namentlich die Silbersalze) oder durch Erhitzen eines Gemenges der Phenole und der Alkyljodide oder alkylschwefelsauren Salze mit Kalilauge (in aeq. Menge) in alkoholischer Lösung:

$$C_6H_5.OH + C_2H_5J + KOH = C_6H_5.O.C_2H_5 + KJ + H_2O,$$

ferner durch trockene Destillation der Phenolaether der Oxysäuren mit Kalk:

$$\underset{\text{Anissäure}}{C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O.CH_3\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}} = \underset{\text{Methylphenol.}}{C_6H_5.O.CH_3} + CO_2$$

Durch Kochen mit Alkalien werden die Alkoholaether nicht verändert; beim Erhitzen mit HJ- oder HCl-Säure aber werden sie in die Componenten gespalten:

$$C_6H_5.O.CH_3 + HJ = C_6H_5.OH + CH_3.J.$$

Die Säureester entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder -anhydride auf die Phenole oder ihre Salze; ferner durch Erwärmen der Phenole mit Säuren und $POCl_3$. Beim Kochen mit Alkalien oder selbst mit Wasser werden sie, gleich allen Estern, in ihre Componenten gespalten.

Um in den mehrwerthigen Phenolen alle Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu substituiren, empfiehlt es sich, dieselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhitzen.

Bei der Einwirkung von Schwefelphosphor entstehen aus den Phenolen Thiophenole:

$$5C_6H_5.OH + P_2S_5 = 5C_6H_5.SH + P_2O_5.$$

Durch Halogenverbindungen des Phosphors wird in den Phenolen das Hydroxyl durch Halogene ersetzt, unter Bildung substituirter Benzole. Erhitzt man die Phenole mit Zinkstaub, so werden sie zu Kohlenwasserstoffen reducirt. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak entstehen Aniline (vgl. S. 557).

Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrit (6 %) in conc. Schwefelsäure Phenole (ein- oder mehrwerthige), so entstehen intensive Färbungen; mit gew. Phenol eine braune, dann grüne, und zuletzt königsblaue Färbung (Reaction von Liebermann). Es entstehen hierbei Farbstoffe, deren Natur jedoch noch nicht aufgeklärt ist. Aehnliche Färbungen geben die Phenole bei Gegenwart von SO_4H_2 auch mit Diazokörpern und Nitrosokörpern (vgl. S. 594). Auch durch Eisenchlorid werden die Lösungen der meisten Phenole gefärbt.

In allen Phenolen kann ferner der Wasserstoff des Benzolrestes durch Halogene und die Gruppen NO_2, SO_3H etc. substituirt werden. In den Alkoholaethern der Nitrophenole kann (ähnlich wie in den Säureestern) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak die OH-Gruppe durch NH_2 ersetzt werden (vgl. S. 557):

$$C_6H_4(NO_2).O.CH_3 + NH_3 = C_6H_4(NO_2).NH_2 + CH_3.OH.$$

Bei der Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd können die Phenole und ihre Halogenproducte in Oxysäuren übergeführt werden (vgl. aromatische Säuren):

$$C_6H_5.OH + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2H.$$

Mit Chloroform und Aetznatron bilden die Phenole Oxyaldehyde wie $C_6H_4(OH).CHO$, mit Vierfach-chlorkohlenstoff entstehen Oxysäuren (siehe diese). Mit den Diazokörpern bilden die Phenole Azoverbindungen, zu welchen die als Farbstoffe verwandten Tropaeoline gehören (vgl. S. 600). Mit Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ geben alle Phenole Farbstoffe, die zu der Reihe der Aurine gehören und vom Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ deriviren (s. dieses). Mit Phtalsäure verbinden sich die Phenole zu den sog. Phtaleïnen.

Einwerthige Phenole.

Phenol $C_6H_5.OH$
Kresole $C_6H_4(CH_3).OH$
Xylenole $C_6H_3(CH_3)_2.OH$ etc.

Benzolphenol $C_6H_5.OH$, Phenol, Carbolsäure (Kreosot). wurde zuerst von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden (1834). Es entsteht aus Amidobenzol, aus Benzolsulfosäure, aus den 3 Oxybenzoësäuren etc. nach den angegebenen Methoden. Fertig gebildet findet es sich im *Castoreum* und im Harn von Herbivoren.

Das käufliche Phenol bildet eine farblose krystallinische Masse, die sich allmählich röthlich färbt und an der Luft zerfliesst. Das ganz reine Phenol krystallisirt in langen farblosen Prismen, schmilzt bei 42° und siedet bei 183°; sp. Gew. 1,084 bei 0°. Es besitzt einen charakteristischen Geruch, schmeckt sehr brennend und wirkt giftig und antiseptisch. Löst sich in 15 Th. Wasser von 20°, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Durch Eisenoxydsalze werden die neutralen Lösungen violett gefärbt. Bromwasser fällt aus selbst sehr verdünnten Lösungen Tribromphenol. Durch Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat entstehen Diphenole $C_{12}H_8(OH)_2$ — Derivate des Diphenyls (siehe dieses).

Das Phenolkalium $C_6H_5.OK$, durch Auflösen von Phenol in Kalilauge erhalten, krystallisirt in feinen, leicht löslichen Nadeln. Durch CO_2 wird aus ihm Phenol ausgeschieden, welches

daher nicht in kohlensauren Alkalien löslich ist. Aehnliche Verbindungen bilden auch Baryt, Kalk und Bleioxyd.

Durch Erhitzen von Phenol mit Essigsäure und $ZnCl_2$ entsteht das sog. Phenaceteïn oder Phenacetolin $C_{16}H_{12}O_2$ (Ber. 15, 2907), das als Indicator in der Alkalimetrie Anwendung findet (Ber. 15, 2907).

Säureester des Phenols (vgl. S. 621).

Phenolschwefelsäure $C_6H_5.O.SO_3H$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie aus ihren Salzen durch concentr. Salzsäure ausgeschieden, sogleich in Phenol und Schwefelsäure zerfällt. Ihr Kaliumsalz $C_6H_5.O.SO_3K$ bildet in kaltem Wasser schwer lösliche blätterige Krystalle und findet sich im Harn von Herbivoren, wie auch (nach dem Genuss von Phenol) im Harn des Menschen und Hundes. Synthetisch entsteht es, gleich dem anderer Phenole, durch Erhitzen von Phenolkalium mit Pyroschwefelsäure-Kalium in wässeriger Lösung (Ber. 9, 1715).

Phenolester der Phosphorsäure entstehen durch Einwirkung von PCl_5 auf Phenol (neben Chloriden):

$$PO\begin{cases}(OH)_2\\O.C_6H_5\end{cases}\qquad PO\begin{cases}OH\\(O.C_6H_5)_2\end{cases}\qquad \text{und}\qquad PO(O.C_6H_5)_3.$$

Der Triphenylester entsteht leicht durch Kochen von Phenol mit Phosphoroxychlorid (Ber. 16, 1763). Er ist krystallinisch, schmilzt bei 45° und siedet gegen 400°. Mit Cyankalium destillirt bildet er Benzonitril $C_6H_5.CN$.

Der Kohlensäureester, Phenolcarbonat $CO(O.C_6H_5)_2$ entsteht durch Erhitzen von Phenol mit Phosgengas $COCl_2$ auf 150°. Sehr leicht gewinnt man ihn durch Einleiten von Phosgen in die wässerige Lösung von Phenolnatrium (Jour. pract. Chem. 27, 39). Er krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 78°. Durch Erhitzen mit Phenolnatrium auf 200° bildet er salicylsaures Natron (s. dieses).

Gemischte Carbonate von Phenol mit Alkylen, wie Phenylaethylcarbonat $CO_3(C_2H_5)(C_6H_5)$ entstehen durch Einwirkung der Chlorameisensäureester auf die Natriumsalze der Phenole.

Der Essigsäureester $C_6H_5.O.C_2H_3O$ entsteht auch durch Kochen des Phosphorsäureesters mit essigsaurem Kalium und bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 190° siedet.

Phenylglycolsäure $CH_2\begin{matrix}\diagup O.C_6H_5\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ (isomer mit Mandelsäure), entsteht durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Phenolkalium auf 150°. Lange seideglänzende Nadeln, die bei 96° schmelzen. In analoger Weise reagiren auch alle anderen Phenole.

Oxalsäure-aethylphenylester $C_2O_2\begin{matrix}\diagup O.C_6H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Chloroxalsäureester (S. 405) auf Phenol

und bildet ein bei 236° siedendes Oel, das mit Wasser allmählich in Phenol, Oxalsäure und Alkohol zerfällt.

Der Bernsteinsäureester $C_2H_4(CO_2.C_6H_5)_2$, aus Phenol mit Succinylchlorid entstehend, bildet glänzende Blättchen, schmilzt bei 118° und siedet bei 330°.

Allophansäure-phenylester $CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH.CO_2.C_6H_5\end{matrix}$ (v. S. 391) entsteht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in wasserfreies Phenol. Eine krystallinische Masse, die sich bei 150° in Phenol und Cyanursäure zersetzt.

Orthoameisensäurephenylester $CH(O.C_6H_5)_3$ entsteht beim Kochen von Phenol mit Natronlauge und Chloroform (als Nebenproduct bei der Bildung von Oxybenzaldehyd). Er krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 71° und destillirt unter 50 mm. Druck bei 265°.

Alkoholaether des Phenols (vgl. S. 620).

Phenolmethylaether $C_6H_5.O.CH_3$, **Anisol**, entsteht durch Erhitzen von Phenol mit Kali und Methyljodid oder methylschwefelsaurem Kali in alkohol. Lösung; durch Destillation von Anissäure oder Methylsalicylsäure mit Kalk oder Baryt (s. S. 619); ferner beim Leiten von Methylchlorid in Phenolnatrium bei 200° (Ber. **16**, 2513).

Er bildet eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 152° siedet; sp. Gew. 0,991 bei 15°. Mit HJ-Säure auf 130° erhitzt zerfällt er in Phenol und Methylalkohol. Durch Zinkstaub wird er nicht reducirt.

Durch Einwirkung von Brom entstehen aus ihm Substitutionsproducte: Bromanisol $C_6H_4Br.OCH_3$, eine bei 223° siedende Flüssigkeit; Dibromanisol krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 59° und siedet bei 272°; Tribromanisol schmilzt bei 87° und sublimirt. Durch weitere Einwirkung von Brom entsteht Bromanil $C_6Br_4O_2$.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anisol entstehen zwei Mono-nitroanisole (1, 4) und (1, 2).

Phenolaethylaether $C_6H_5.O.C_2H_5$, **Phenetol**, aus Phenol und aus Aethylsalicylsäure, ist eine aromatisch riechende, bei 172° siedende Flüssigkeit. Der Isoamylaether siedet bei 225°.

Phenol-aethylenaether $(C_6H_5.O)_2C_2H_4$ entsteht aus Aethylenbromid und Phenolkalium und bildet bei 95° schmelzende Blättchen.

Phenylaether $(C_6H_5)_2O$, **Diphenyloxyd**, entsteht durch Destillation von benzoësaurem Kupfer (neben Benzoësäurephenylaether) und durch Erwärmen eines Gemenges von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol; ferner beim Erhitzen von Phenol mit $ZnCl_2$ auf 350° oder besser mit $AlCl_3$ (Ber. **14**, 189). Er krystallisirt in langen Nadeln, riecht geraniumartig, schmilzt bei 28° und

siedet bei 252°. Ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub oder HJ-Säure nicht reducirt.

Thiophenol $C_6H_5.SH$, Benzolsulfhydrat, entsteht durch Einwirkung von P_2S_5 auf Phenol oder Benzolsulfosäure-Natrium, oder von Zink und Schwefelsäure auf $C_6H_5.SO_2Cl$ (S. 614). Es ist eine bewegliche, widerlich riechende Flüssigkeit, die bei 168° siedet; sp. Gew. 1,078 bei 14°. Löst sich leicht in Alkohol und Aether. Aehnlich den Mercaptanen reagirt es leicht mit Metalloxyden. Die Quecksilberverbindung $(C_6H_5.S)_2Hg$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln. Die alkoholische Lösung von Thiophenol wird durch Silber-, Quecksilber- und Bleisalze gefällt.

Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$, Benzolsulfid, entsteht durch Destillation von Phenol mit P_2S_5 (neben Thiophenol) und bei der trockenen Destillation von Benzolsulfosäure-Natrium. Eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 292° siedet; sp. Gew. 1,12. Durch Salpetersäure wird es zu Phenylsulfon (S. 615) oxydirt.

Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ entsteht durch Oxydation von Thiophenol mit verdünnter Salpetersäure und durch Einwirkung von Jod auf die wässerige Lösung von Thiophenolkalium:

$$2C_6H_5.SK + J_2 = (C_6H_5)_2S_2 + 2KJ.$$

Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die bei 60° schmelzen. Durch Salpetersäure wird es zu Benzolsulfosäure oxydirt, durch nascirenden Wasserstoff in Thiophenol übergeführt.

Substitutionsproducte des Phenols.

Durch Eintritt von Halogenatomen wird der säureartige Charakter des Phenols beträchtlich erhöht; so zersetzt Trichlorphenol sehr leicht die Alkalicarbonate. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Halogen durch die Hydroxylgruppe ersetzt (vgl. S. 619):

$$C_6H_4Cl.OH + KOH = C_6H_4(OH)_2 + KCl.$$

Es entstehen aber bei dieser Reaction häufig nicht die entsprechenden Isomere, sondern das mehr beständige Derivat; so bilden alle drei Bromphenole Resorcin.

Die Einwirkung von Chlor und Brom findet sehr leicht statt; so fällt Brom aus Phenollösnngen direct Tribromphenol. Die Jodproducte entstehen durch Eintragen von Jod und Jodsäure in die Lösung von Phenol in verdünnter Kalilauge:

$$5C_6H_6O + 2J_2 + JO_3H = 5C_6H_5JO + 3H_2O$$

oder durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd (vgl. S. 76). Im letzteren Falle entsteht vorzüglich Dijodphenol.

Auf indirecte Weise erhält man substituirte Phenole: 1) aus den substituirten Anilinen, durch Ersetzung der Gruppe NH_2 mittelst der Diazoverbindungen durch Hydroxyl; 2) aus den Nitrophenolen durch Ersetzung der Nitrogruppe (durch Vermittelung der Amido- und Diazoderivate) durch Halogene; 3) durch Destillation der substituirten Oxysäuren mit Kalk oder Baryt:

$$C_6H_3Br\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} = C_6H_4Br.OH + CO_2.$$

Bromsalicylsäure.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam werden die Halogenatome umgekehrt durch Wasserstoff ersetzt.

Chlorphenole $C_6H_4Cl.OH$. Beim Einleiten von Chlor in Phenol, beim Erwärmen, entstehen Ortho- und Para-chlorphenol, welche man durch fractionirte Destillation trennt. In ganz reinem Zustande erhält man die 3 Chlorphenole aus den 3 Chloranilinen (aus den Chlornitrobenzolen). (1, 2)-*Chlorphenol* (auch aus flüchtigem Orthonitrophenol erhalten) siedet bei —176°, erstarrt bei —12° und schmilzt bei +7°. Giebt beim Schmelzen mit KOH Pyrocatechin. (1, 3) - *Chlorphenol* aus (1, 3) - Chloranilin, schmilzt bei 28,5° und siedet bei 212°. (1, 4)-*Chlorphenol* (para) bildet an der Luft sich röthende farblose Prismen, schmilzt bei 37° (41°) und siedet bei 217°. Giebt mit Kalihydrat geschmolzen Hydrochinon. Alle drei Chlorphenole besitzen einen sehr scharfen, lange anhaftenden Geruch.

Dichlorphenol $C_6H_3Cl_2.OH$, aus Phenol (1, 2, 4—OH in 1) schmilzt bei 43° und siedet bei 210°; giebt mit PCl_5 (1, 2, 4)-Trichlorbenzol. **Trichlorphenol** $C_6H_2Cl_3.OH$ (1, 3, 5, OH) (vgl. S. 553), durch Einwirkung von Chlor auf Phenol erhalten, schmilzt bei 68°, siedet bei 244° und reagirt sauer. **Pentachlorphenol** $C_6Cl_5.OH$, durch Chloriren von Phenol bei Gegenwart von $SbCl_3$ erhalten, schmilzt bei 187°.

Bromphenole $C_6H_4Br.OH$. Beim Einleiten von Bromdampf in Phenol, oder beim Bromiren der Lösung von Phenol in Eisessig, entstehen hauptsächlich (1, 4)- und (1, 2)-Monobromphenol; unter gewissen Bedingungen scheint auch (1, 3) zu entstehen. In reinem Zustande sind sie aus den Bromanilinen erhalten worden.

(1, 2)-*Bromphenol,* aus (1, 2)-Bromanilin und (1, 2)-Nitrophenol, ist flüssig und siedet bei 195°. (1, 3) - *Bromphenol,* aus (1, 3)-Bromanilin, schmilzt bei 32—33° und siedet bei 236°. (1, 4)-*Bromphenol* entsteht in vorherrschender Menge beim Bromiren von Phenol und ist auch aus (1, 4) - Bromanilin und aus Bromsalicylsäure erhalten worden. Es bildet grosse Krystalle, schmilzt bei 64° (66,4°) und siedet bei 238°. Durch Einwirkung von PBr_5 entsteht aus ihm (1, 4)-Dibrombenzol.

Dibromphenol $C_6H_3Br_2.OH$ (1, 2, 4—OH in 1), aus Phenol, schmilzt bei 40⁰. **Tribromphenol** $C_6H_2Br_3.OH$ (1, 3, 5, OH) wird durch Bromwasser direct aus wässeriger Phenollösung gefällt. Es krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, die bei 92⁰ schmelzen. Durch PBr_5 entsteht aus ihm bei 98⁰ schmelzendes Tetrabrombenzol (S. 546), Durch Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. **Tetrabromphenol** $C_6HBr_4.OH$ schmilzt bei 120⁰, **Pentabromphenol** $C_6Br_5.OH$ bei 225⁰.

Jodphenole $C_6H_4J.OH$. Beim Jodiren von Phenol, mit Jod und Jodsäure, sollen alle drei Monojodphenole entstehen, von denen Ortho- und Meta mit Wasserdampf überdestilliren, Para aber zurückbleibt (Ber. **6**, 1251).

(1, 2)-*Jodphenol* entsteht auch aus (1, 2)-Amidophenol und aus Jodsalicylsäure; ferner durch Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium (Ber. **16**, 1897). Es schmilzt bei 43⁰ und giebt mit KOH geschmolzen Pyrocatechin (bis 200⁰) und Resorcin. (1, 4)-*Jodphenol*, aus Phenol, (1, 4)-Amidophenol und aus (1, 4)-Jodanilin, schmilzt bei 89⁰ und giebt mit KOH geschmolzen bei 160⁰ Hydrochinon, bei höherer Temperatur aber Resorcin.

Nitrosoproducte des Phenols.

Die sog. Nitrosophenole $C_6H_4{<}^{OH}_{NO}$, welche analog den Nitrosobenzolen (S. 554) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole gebildet werden, scheinen neueren Untersuchungen nach keine Nitrosokörper, sondern Isonitrosokörper (mit der Oximidgruppe N.OH) zu sein, — da das Nitrosobenzolphenol auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon gebildet wird und die zwei Nitrosonaphtole sicher Isonitrosoverbindungen darstellen (Ber. **17**, 213 u. 801).

Die sog. Nitrosophenole entstehen:

1) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole:

$$C_6H_5.OH + NO_2H = C_6H_4(NO).OH + H_2O.$$

Man löst Phenol in verdünnter Alkalilauge auf, fügt die aequivalente Menge Kaliumnitrit hinzu, kühlt die Lösung mit Eis und übersättigt dann allmählich mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure (Ber. 8, 614).

2) Durch Einwirkung von Nitroschwefelsäure $SO_2{<}^{O.NO}_{OH}$ auf die wässerige Lösung der Phenole (Ann. 188, 353).

Bei beiden Reactionen findet durch die frei werdende salpetrige Säure zugleich beträchtliche Verharzung statt. Zweckmässiger wendet man daher Nitrite von Schwermetallen an, welche durch die Phenole selbst zersetzt werden (Ber. 16, 3080).

3) Durch Einwirkung von Amylnitrit auf die Natriumsalze der Phenole.

Es ist bemerkenswerth, dass während die einwerthigen Phenole nur Mononitrosokörper bilden, in die zweiwerthigen Phenole (wie Resorcin, Orcin) direct zwei Nitrosogruppen eintreten.

p-Nitrosophenol $C_6H_4(NO).OH$ (?) entsteht, ausser nach den erwähnten Methoden, auch durch eine eigenthümliche Spaltung des Nitroso-dimethyl- oder diaethylanilins (S. 565) durch Natronlauge:

$$C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + NaOH = C_6H_4(NO).ONa + NH(CH_3)_2.$$

Ferner entsteht es durch Einwirkung von HCl - Hydroxylamin auf Chinon $C_6H_4O_2$ in wässeriger Lösung (s. o.).

Darstellung. Man gewinnt das Nitrosophenol aus Phenol durch Einwirkung von NO_2K und Essigsäure (Ber. 7, 967) oder von Nitrososchwefelsäure (Ann. 188, 360). Zweckmässiger wird es aus Nitrosodimethylanilin dargestellt. Das reine (alkoholfreie) ClH-Salz des letzteren wird in kochende verdünnte Natronlauge eingetragen, das gebildete Dimethylamin abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (Ber. 7, 964 und 8, 622).

Das Natriumsalz des Nitrosophenols entsteht leicht, wenn man in die conc. Lösung von Natriumaethylat (1 Mol.) in Alkohol Phenol (1 Mol.) und dann Amylnitrit (1 Mol.) einträgt und über Schwefelsäure verdunstet (Ber. 17, 400). Durch Zerlegen des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt man leicht das freie Nitrosophenol (Ber. 17, 803).

Das reine Nitrosophenol krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen feinen Nadeln, die sich leicht bräunen, aus Aether in grünbraunen grossen Blättern. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und verpufft bei 110—120°. Das Natriumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in rothen Nadeln; die Salze der Schwermetalle fällen aus der Lösung amorphe dunkle Niederschläge.

Durch Salpetersäure, wie auch durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung, wird das Nitrosophenol zu Paranitrophenol oxydirt; durch Zinn und Salzsäure wird es zu Paraamidophenol reducirt. Durch Salzsäure wird es in Dichloramidophenol verwandelt. Durch salpetrige Säure, wie auch durch Hydroxylamin entsteht Diazophenol:

$$C_6H_4(OH)NO + NH_2.OH = C_6H_4(OH).N_2.OH + H_2O.$$

In gleicher Weise bildet es mit den Aminen Azoverbindungen (S. 598), welche auch beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen. Fügt man zu dem Gemenge von Nitrosophenol mit Phenol wenig

conc. Schwefelsäure, so entsteht eine dunkelrothe Färbung, die durch Kalilauge in dunkelblau übergeht (s. S. 621).

Aehnliche Nitrosoderivate geben auch andere Phenole, wie Naphtol, Resorcin und Orcin.

Nitroproducte des Phenols.

Die Nitrirung der Phenole findet, ähnlich wie die der Aniline, sehr leicht statt. Durch Eintritt der Nitrogruppen wird der säureartige Charakter der Phenole beträchtlich erhöht. Alle Nitrophenole zersetzen kohlensaure Alkalien. Das Trinitrophenol verhält sich ganz wie eine Säure; sein Chloranhydrid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ reagirt sehr leicht mit Wasser unter Rückbildung von Trinitrophenol (v. S. 619). Der Benzolrest der Nitrophenole kann leicht durch Halogene substituirt werden, während die Nitrokohlenwasserstoffe sich nur schwierig chloriren lassen.

Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phenol entstehen o- und p-Mononitrophenol (in der Kälte vorherrschend die Paraverbindung).

Zur Darstellung fügt man zu der abgekühlten Lösung von 2 Th. Salpetersäure (sp. Gew. 1,34) in 4 Th. Wasser allmählich 1 Th. Phenol. Das ausgeschiedene Oel wird mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destillirt, wobei das flüchtige (1, 2)-Nitrophenol übergeht, während das nichtflüchtige (1, 4)-Nitrophenol zurückbleibt. Man entzieht es dem Rückstande durch Kochen mit Wasser.

o- und p-Nitrophenol erhält man auch durch Erhitzen der entsprechenden Chlor- und Bromnitrobenzole mit Kalilauge auf 120°, während m-Bromnitrobenzol hierbei nicht reagirt (vergl. S. 552). Desgleichen entstehen Ortho- und Paranitrophenol aus den entsprechenden Nitranilinen durch Erhitzen mit Alkalien (S. 619). m-Nitrophenol ist aus m-Nitranilin (aus gew. Dinitrobenzol) durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhalten worden.

Mononitrophenole $C_6H_4(NO_2).OH$. Das flüchtige *Orthonitrophenol* (1, 2) krystallisirt in grossen gelben Prismen, ist in Wasser wenig löslich und destillirt leicht mit Wasserdämpfen über. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, schmeckt süsslich, schmilzt bei 45° und siedet bei 214°. Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht aus ihm (1, 2)-Chlornitrobenzol. Sein Natriumsalz ist wasserfrei und bildet dunkelrothe Prismen. Der Methylaether $C_6H_4(NO_2)$.

$O.CH_3$ schmilzt bei $+9^0$ und siedet bei 265^0; wird durch Kalilauge nicht zersetzt.

(1, 3)-*Nitrophenol*, aus (1, 3)-Nitranilin, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei 96^0 und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Sein Methylaether schmilzt bei 38^0 und siedet bei 254^0.

(1, 4)-*Nitrophenol* krystallisirt aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln, die an der Luft sich röthen. Es ist geruchlos und schmilzt bei 114^0. Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht aus ihm (1,4)-Chlornitrobenzol. Das Kaliumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in goldgelben Nadeln. Der Methylaether schmilzt bei 48^0 und siedet bei 260^0; durch Erhitzen mit Ammoniak bildet er (1, 4)-Nitranilin. Das Nitrophenol kann einerseits in Chinon, andererseits in Anissäure übergeführt werden.

Durch Bromiren von p-Nitrophenol entsteht das **Dibrom-p-nitrophenol** $C_6H_2Br_2\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown OH\end{matrix}$ (1, 4, 2, 6), bei 141^0 schmelzend, das durch Reduction mit Zinn und Salzsäure **Dibrom-p-amidophenol** bildet; letzteres (sein $SnCl_4$-Salz) giebt mit Chlorkalk behandelt das Dibromchinonchlorimid $C_6H_2Br_2\begin{matrix}\diagup NCl\\ \mid\\ \diagdown O\end{matrix}$, das mit Phenolen Indophenolfarbstoffe bildet (s. Chinonchlorimide).

α-Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2.OH$ (1, 2, 4—OH in 1) entsteht durch directes Nitriren von Phenol, wie auch von (1, 2)- und (1, 4)-Nitrophenol; ferner aus α-Dinitrochlor- und Dinitrobrombenzol (S. 553) beim Kochen mit Alkalien und (neben β-Dinitrophenol) durch Oxydation von Metadinitrobenzol mit alkalischem Ferridcyankalium (v. S. 500). Es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Tafeln und schmilzt bei 114^0. Durch PCl_5 geht es in Dinitrochlorbenzol über. Sein Methylaether schmilzt bei 86^0 und wird durch Kochen mit alkoh. Kali verseift. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird der Aether in α-Dinitranilin übergeführt, aus welchem durch Ersetzung der Amidgruppe durch Wasserstoff (mittelst der Diazoverbindung) (1, 3)-Dinitrobenzol gebildet wird.

β-Dinitrophenol (1, 2, 6—OH in 1) entsteht neben dem ersteren beim Nitriren von (1, 2)-Nitrophenol. Es krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 64^0. Durch Ersetzung der Gruppe OH durch Wasserstoff geht es ebenfalls in (1, 3)-Dinitrobenzol über.

Beide Dinitrophenole geben bei weiterem Nitriren Pikrinsäure. Durch Nitriren von (1, 3)-Nitrophenol entstehen 3 isomere Dinitrophenole, welche bei 104^0, 134^0 und 141^0 schmelzen. Durch weiteres Nitriren geben sie Trinitroresorcin.

Trinitrophenole $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. **Pikrinsäure**, entsteht durch Nitrirung von Phenol, von (1, 2) und (1, 4)-Nitrophenol und der beiden Dinitrophenole; ferner durch Oxy-

dation von symm. Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium. Seine Structur ist daher 1, 2, 4, 6 (OH in 1) (v. S. 553).

Die Pikrinsäure bildet sich ferner bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf verschiedene organische Substanzen, wie Indigo, Anilin, Harze, Seide, Leder, Wolle.

Zur Darstellung fügt man Phenol (1 Th.) sehr allmählich zu etwas erwärmter conc. Salpetersäure; die Reaction verläuft sehr heftig unter Entwickelung brauner Dämpfe. Alsdann fügt man noch 3 Th. rauchende Salpetersäure hinzu und kocht einige Zeit, bis die Entwickelung der Dämpfe aufgehört. Die erhaltene harzartige Masse wird dann mit heissem Wasser ausgekocht. Zur Reinigung führt man die erhaltene Pikrinsäure in das Natriumsalz über und fügt zu der Lösung Natriumcarbonat hinzu, wodurch pikrinsaures Natrium in Krystallen ausgeschieden wird.

Die Pikrinsäure krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in gelben Blättern oder Prismen und schmeckt sehr bitter. Löst sich in 160 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser. Ihre Lösungen färben Seide und Wolle schön gelb. Sie schmilzt bei 122,5^0 und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Das Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_3OK$ krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in 260 Th. Wasser von 15^0 lösen. Das Natriumsalz löst sich in 10 Th. Wasser von 15^0 und wird durch Sodalösung aus der Lösung ausgeschieden. Das Ammoniumsalz bildet grosse schöne Nadeln und findet zu Explosionsgemengen Anwendung. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren alle pikrinsauren Salze sehr heftig.

Durch Einwirkung von PCl_5 auf Pikrinsäure entsteht Trinitrochlorbenzol $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ (S. 553), das beim Kochen mit Wasser wieder Pikrinsäure bildet.

Der Methylester der Pikrinsäure entsteht ebenfalls durch Nitriren von Anisol (S. 624) und krystallisirt in Tafeln, die bei 65^0 schmelzen und sublimiren. Durch alkoh. Kalilösung wird er verseift. Der Aethylester bildet farblose, an der Luft sich bräunende Nadeln und schmilzt bei 78,5^0.

Mit vielen Benzolkohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Anthracen, bildet die Pikrinsäure schön krystallisirende Verbindungen. Die Benzolverbindung $C_6H_2(NO_2)_3OH,C_6H_6$ krystallisirt aus der heissen Lösung von Pikrinsäure in Benzol in gelben Nadeln, die bei 85—90^0 schmelzen. An trockener Luft oder durch heisses Wasser zersetzt sie sich in ihre Componenten.

Die durch energisches Nitriren von (1, 3) - Nitrophe-

nol erhaltene sog. Isopikrinsäure stellt Trinitroresorcin $C_6H(NO_2)_3.(OH)_2$ (Styphninsäure) dar.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entsteht das Kaliumsalz der Isopurpursäure oder Picrocyaminsäure $C_8H_5N_5O_6$, welche im freien Zustande nicht beständig ist. Zur Darstellung des Salzes giesst man die heisse Lösung von 1 Th. Pikrinsäure in 9 Th. Wasser allmählich zu einer auf 60° erwärmten Lösung von 2 Th. CNK in 4 Th. Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse aus, die man mit kaltem Wasser wäscht und aus heissem Wasser krystallisirt.

Das Kaliumsalz $C_8H_4N_5O_6K$ krystallisirt in braunen Blättchen mit grünem Goldglanz und stellt das als Ersatz für Orseille dienende *Granatbraun* dar. Löst sich in heissem Wasser und Alkohol mit purpurrother Farbe. Explodirt bei 215°. Andere Salze der Isopurpursäure werden durch doppelte Umsetzung erhalten.

Aehnliche Derivate bilden mit CNK auch die Dinitrophenole.

Zwei isomere **Trinitrophenole** (β- und γ-) sind durch Nitriren von Dinitrophenolen aus m-Nitrophenol) erhalten worden und sind der Pikrinsäure sehr ähnlich. β-Trinitrophenol schmilzt bei 96°, γ-Trinitrophenol bei 117° (Ber. 16, 235).

Durch Einwirkung der Halogene auf die Nitrophenole oder durch Nitrirung der Halogenproducte sind zahlreiche Chlornitrophenole erhalten worden.

Amidoderivate des Phenols.

Die Amidophenole entstehen, ähnlich den Anilinen, durch Reduction der Nitrophenole. Bei den mehrfach nitrirten Phenolen findet durch Schwefelammonium eine partielle, durch Zinn und Salzsäure aber eine volle Reduction der Nitrogruppen statt (v. S. 556). So entstehen aus Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2.OH$ Nitroamidophenol $C_6H_3(NO_2)(NH_2).OH$ und Diamidophenol $C_6H_3(NH_2)_2.OH$.

Die säureartige Natur der Phenole wird durch Eintritt der Amidogruppe bedeutend abgeschwächt. Die Amidophenole bilden nicht mehr mit Alkalien Salze, sondern vereinigen sich nur mit Säuren zu Salzen. Aehnlich wie in den Anilinen wird in ihnen der Amidwasserstoff beim Erhitzen mit Säurechloriden oder Anhydriden durch Säureradicale ersetzt. Die so entstehenden Derivate der Ortho-

reihe verlieren leicht Wasser und gehen (ähnlich den Orthodiamidoverbindungen) in Anhydrobasen über (v. S. 588):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH.CO.CH_3\\ \diagdown OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}C.CH_3 + H_2O$$

Acetamidophenol Aethenylamidophenol.

Die entsprechenden Methenylverbindungen werden leicht durch Destillation der HCl-Amidophenole mit ameisensaurem Natrium erhalten (Ber. **14**, 570):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown OH\end{matrix},HCl + CHO.ONa = C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}CH + 2H_2O + NaCl$$

Methenylamidophenol.

Beim Erhitzen mit Salzsäure werden aus den Aethenylverbindungen die Amidophenole regenerirt.

Ganz analoge Anhydroderivate geben auch die Amidothiophenole der Orthoreihe (S. 634).

Monoamidophenole $C_6H_4(NH_2).OH$.

o-Amidophenol entsteht aus Orthonitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, wird aus seinem HCl-Salz durch kohlensaure Alkalien in farblosen Blättchen gefällt, die sich leicht bräunen. Leichter gewinnt man es durch Lösen von *o*-Nitrophenol in ammoniak. Alkohol und Einleiten von H_2S, wobei es sich krystallinisch abscheidet. Es schmilzt bei 170° und ist in Wasser schwer löslich (in 50 Th.). **Methenylamidophenol, Carbamidophenol** C_7H_5NO (s. oben) schmilzt bei 30° und siedet bei 182°. Die **Aethenyl**verbindung C_8H_7NO ist flüssig und siedet bei 182°. **Benzenyl-amidophenol** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}C.C_6H_5$ entsteht durch Reduction von Benzoyl-*o*-nitrophenol und bildet beim Erwärmen mit Salzsäure zunächst **Benzoylamidophenol** $C_6H_4(OH).NH.CO.C_6H_5$. In gleicher Weise verhalten sich alle Säureester des *o*-Nitrophenols (Ber. **16**, 1933).

Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf HCl-Orthoamidophenol entsteht der **Oxyphenylharnstoff** $C_6H_4(OH).NH.CO.NH_2$, der bei 154° schmilzt. Mit Rhodankalium entsteht **Oxyphenylsulfharnstoff** $C_6H_4(OH).NH.CS.NH_2$, der bei 161° schmilzt.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf *o*-Amidophenol entsteht durch Condensation **Oxycarbamidophenol** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}C.OH$, Oxymethenyl-amidophenol, das auch beim Erhitzen von Oxyphenylharnstoff (unter NH_3-Abspaltung) gebildet wird (Ber. **16**, 1828). Es sublimirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 137° und giebt ein Acetylderivat, das bei 137° schmilzt. **Thiohydryl-carbamidophenol** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}C.SH$ entsteht durch Einwirkung von CS_2 auf *o*-Amidophenol oder von xanthogensaurem Kali auf

das HCl-Salz; ferner durch Erhitzen von Oxyphenylsulfharnstoff (s. oben) (Ber. **16**, 1825). Es schmilzt bei 193—196^0 und löst sich in Alkalien und Ammoniak. Durch Kochen mit Anilin entsteht aus ihm (unter NH_3-Abspaltung) **Anilido-carbamidophenol** $C_6H_4\Big\langle{N \atop O}\Big\rangle C.NH.C_6H_5$, das bei 173^0 schmilzt. **Amidocarbamidophenol** $C_6H_4\Big\langle{N \atop O}\Big\rangle C.NH_2$ (Phenylenharnstoff genannt) entsteht durch Entschwefelung von Oxyphenylsulfharnstoff beim Kochen mit HgO und Alkohol. Es ist in Wasser und Aether leicht löslich, krystallisirt in grossen Tafeln und schmilzt bei 130^0.

Durch Einwirkung von Methyljodid (3 Mol.) und Kalilauge auf *o*-Amidophenol entsteht (in analoger Weise wie Betaïn aus Glycocoll, S. 370) das **Trimethylammoniumphenol** $C_6H_4\Big\langle{N(CH_3)_3 \atop |\atop O}$, das aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in weissen Prismen krystallisirt. Es schmeckt bitter und ist in Wasser leicht löslich, nicht in Aether. Sein HCl-Salz $C_6H_4\Big\langle{N(CH_3)_3Cl \atop OH}$ bildet mit Silberoxyd wieder die Ammoniumbase; bei der Destillation zerfällt es in CH_3Cl und **Dimethylamidophenol** $C_6H_4(OH).N(CH_3)_2$, das bei 45^0 schmilzt (Ber. **13**, 246). Eine analoge Constitution wie die Condensationsderivate des *o*-Amidophenols besitzen die Cumazonsäuren (s. diese).

Metaamidophenol $C_6H_4(NH_2).OH$ (1, 3) entsteht durch Reduction von m-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure. Es ist sehr leicht zersetzlich und giebt mit salpetriger Säure Resorcin.

Paraamidophenol $C_6H_4(NH_2).OH$ entsteht aus p-Nitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und durch Destillation von Amidosalicylsäure. Es sublimirt in glänzenden Blättchen und schmilzt unter Zersetzung bei 184^0. Mit Chromsäure oder PbO und Schwefelsäure oxydirt bildet es Chinon. Durch Chlorkalk entstehen aus ihm, wie auch aus seinen Halogenproducten, die Chinonchlorimide wie $C_6H_4\Big\langle{NCl \atop |\atop O}$ (s. diese).

Durch Einwirkung von Methyljodid und Aetzkali entsteht aus p-Amidophenol (ähnlich wie aus der o-Verbindung (s. oben) das **Trimethylammoniumphenol** $C_6H_4\Big\langle{N(CH_3)_3 \atop |\atop O} + 2H_2O$.

Amidothiophenol $C_6H_4(NH_2)SH$ (1, 2) entsteht aus dem Chlorid der Orthonitrobenzolsulfosäure $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$ durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, ferner aus Acetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_3$ durch Erhitzen mit Schwefel und Schmelzen mit Aetzkali (Ber. **18**, 1226). Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 26^0 und siedet bei 234^0. Beim Erhitzen mit Chloriden oder Anhydriden der

Säuren entstehen aus ihm, ähnlich wie aus den Orthoamidophenolen (s. oben) *Thioanhydroverbindungen:*

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown SH\end{smallmatrix} + CH_3.COCl = C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown S \diagup\end{smallmatrix}C.CH_3 + H_2O + HCl,$$

Aethenylamidothiophenol.

welche beim Schmelzen mit Alkalien wieder in die Componenten gespalten werden. Die **Methenyl**verbindung $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown S \diagup\end{smallmatrix}CH$ (isomer mit Phenylsenföl $C_6H_5.N:CS$ und mit Rhodanphenyl $C_6H_5.S.CN$) entsteht beim Erhitzen von Amidothiophenol mit Ameisensäure und bildet ein pyridinähnlich riechendes Oel, das bei 230° siedet. Sie entsteht ferner durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf ihr **Chlorid** (Chlorphenylsenföl), welches aus Phenylsenföl durch Erhitzen mit PCl_5 auf 160° gebildet wird:

$$C_6H_5.N:CS + Cl_2 = C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown S \diagup\end{smallmatrix}CCl + HCl.$$

Das **Chlormethenyl-amidothiophenol** C_7H_4NSCl schmilzt bei 24° und siedet bei 248°. Das Chloratom ist in ihm leicht zu doppelten Umsetzungen befähigt (Ber. **13**, 8). Das Hydroxyd $C_6H_4(SN)C.OH$ schmilzt bei 136°, das Amid $C_6H_4(SN)C.NH_2$ bei 129° (Ber. **16**, 1830).

Amidodinitrophenol $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2.OH$, Pikraminsäure, entsteht durch Reduction von Pikrinsäure-ammoniak in alkoholischer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff. Es bildet rothe Nadeln, die bei 165° schmelzen. Mit den Basen giebt es rothgefärbte krystallinische Salze.

Triamidophenol $C_6H_2(NH_2)_3.OH$ entsteht aus Pikrinsäure bei der Einwirkung von Jodphosphor, oder von Zinn und Salzsäure (Ber. **16**, 2400). In freiem Zustande aus seinen Salzen ausgeschieden, zersetzt es sich sehr rasch. Verbindet sich mit 3 Aeq. der Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Das HJ-Salz $C_6H_3O(NH_2)_3.3HJ$ krystallisirt in farblosen Nadeln. Die Salze färben schwach alkalische Lösungen, selbst Brunnenwasser, schön blau. Fügt man zu der Lösung des HCl-Salzes Eisenchlorid, so färbt sie sich tiefblau und scheiden sich braun-blaue, metallisch glänzende Nadeln von HCl-Amido-diimidophenol $C_6H_2(OH)(NH_2)\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}>$ aus, welche sich in Wasser mit schöner blauer Farbe lösen.

Die Diazoverbindungen der Phenole; ihre Salze entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophenole; aus substituirten Amidophenolen sind freie Diazoderivate erhalten worden, wie

$$C_6H_2Cl_2\left\{\begin{matrix}N_2\\O\end{matrix}\right.>,\ C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{matrix}N_2\\O\end{matrix}\right.>,\ C_6H_2(NO_2)_2\left\{\begin{matrix}N_2\\O\end{matrix}\right.>,$$

in welchen die zweite Affinität der Diazogruppe an Sauerstoff gebunden zu sein scheint (vgl. S. 590).

Die Azoverbindungen der Phenole entstehen: durch Reduction der Nitrophenole mit alkoholischer Kalilösung (S. 567); durch Schmelzen der Nitrophenole (und von Nitrosophenol) mit Aetzkali (Ber. 11, 389); ferner durch Einwirkung von Anilinen auf Nitrosophenol. Sie sind den Azoderivaten der Benzole ganz ähnlich (v. Ber. 17, 272).

Sulfosäuren des Phenols.

Beim Lösen von Phenol in conc. Schwefelsäure entstehen **Ortho- und Para-Phenolsulfosäure**; erstere entsteht vorherrschend bei mittlerer Temperatur und geht beim Erwärmen sehr leicht in die Parasäure über.

Zur Gewinnung der Säuren verdünnt man die Lösung von Phenol in Schwefelsäure (gleiche Theile) mit Wasser und sättigt mit Calciumcarbonat. Die vom Calciumsulfat abfiltrirte Lösung der Calciumsalze wird mittelst Kaliumcarbonat in die Lösung der Kaliumsalze übergeführt. Beim Krystallisiren scheidet sich zuerst das Kaliumsalz der Paraphenolsulfosäure $C_6H_4(OH).SO_3K$ in hexagonalen Tafeln aus; später krystallisirt das Salz der Orthosäure $C_6H_4(OH).SO_3K + 2H_2O$ in Prismen, die an der Luft leicht verwittern (Ann. 205, 64).

Die freien Säuren können beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt erhalten werden. Kocht man die wässerige Lösung der Orthosäure, so geht sie in die Parasäure über. Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit MnO_2 und Schwefelsäure bildet die Parasäure Chinon. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht aus ihr (1, 4)-Chlorphenol und (1, 4)-Dichlorbenzol. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 310° giebt die Orthosäure Brenzcatechin — gehört also zur Orthoreihe; die Parasäure reagirt noch nicht bei 320° und bildet bei höheren Temperaturen Diphenole.

Meta-phenolsulfosäure (1, 3) entsteht beim Erhitzen von Metabenzoldisulfosäure (S. 615) mit wässerigem Kalihydrat auf 170—180° (Ber. 9, 969). Ihr Kaliumsalz $C_6H_4(OH).SO_3K + H_2O$ verwittert an der Luft; die freie Säure bildet feine Nadeln und enthält 2 Mol. H_2O. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie schon bei 250° Resorcin (1, 3). Erhitzt man Para-benzoldisulfosäure mit Aetzkali, so entsteht anfangs ebenfalls Meta-phenolsulfosäure, die weiter Resorcin bildet.

Phenoldisulfosäure $C_6H_3(OH).(SO_3H)_2$ entsteht bei der Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf Phenol, wie auch auf (1, 2)- und

(1, 4)-Phenolsulfosäure, hat also die Structur (1, 2, 4—OH in 1). Ferner entsteht sie durch Einwirkung von SO_4H_2 auf schwefelsaures Diazobenzol. Die Lösung der Säure und ihrer Salze wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

Phenoltrisulfosäure $C_6H_2(OH).(SO_3H)_3$ (1, 3, 5, OH) entsteht durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure und P_2O_5 auf Phenol. Sie krystallisirt mit $3^1/_2H_2O$ in dicken Prismen.

Homologe Phenole.

Kresole $C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{OH}$, Oxytoluole.

Das im Steinkohlentheer enthaltene Kresol scheint alle drei Isomere zu enthalten, welche indessen nicht getrennt werden konnten. In reinem Zustande erhält man die isomeren Kresole aus den Amidotoluolen (Toluidinen) durch Ersetzung der Gruppe NH_2 durch OH, und aus den Toluolsulfosäuren beim Schmelzen mit Kalihydrat. Beim Erhitzen mit Zinkstaub werden die Kresole in Toluol übergeführt. Durch Einwirkung von Na und CO_2 entstehen die entsprechenden Kresotinsäuren.

Orthokresol (1, 2), aus Orthotoluidin und aus Orthotoluolsulfosäure, schmilzt bei 31° und siedet bei 188°. Es entsteht auch aus Carvacrol (S. 640) beim Erhitzen mit P_2O_5. Beim Schmelzen mit KOH bildet es Salicylsäure (1, 2). Durch Fe_2Cl_6 wird es blau gefärbt. Ueber Nitroderivate desselben s. Ber. **15**, 1860 u. **17**, 270.

Nitroso-o-kresol schmilzt bei 134°. Ueber Azo- und Disazoverbindungen der Kresole s. Ber. **17**, 351.

Metakresol (1, 3) entsteht aus Thymol (S. 639) beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid:

$$C_{10}H_{14}O = C_7H_7.OH + C_3H_6;$$

es entsteht zunächst ein Phosphorsäure-kresolester, welcher durch Kalilauge verseift wird. Das Metakresol bildet eine dicke Flüssigkeit, die bis —80° nicht erstarrt; siedet bei 201°. Seine Benzoylverbindung $C_7H_7O.C_7H_5O$ schmilzt bei 38° und siedet bei 300°. Der Methylaether ist ein bei 176° siedendes Oel; mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet er Methylmetaoxybenzoësäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet Metakresol Metoxybenzoësäure. Ueber Nitrometakresole s. Ber. **15**, 1130 u. 1864.

Parakresol (1, 4), aus festem Paratoluidin und aus Paratoluolsulfosäure, bildet farblose Prismen, die bei 36° schmelzen und bei 198° sieden. Es riecht phenolartig und ist in Wasser schwer lös-

lich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet es Paraoxybenzoësäure. Die Benzoylverbindung $C_7H_7O.C_7H_5O$ krystallisirt in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 70°. Der Aethylaether $C_7H_7O.C_2H_5$ ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 188° siedet. Der Methylaether siedet bei 174°; mit Chromsäure oxydirt bildet er Anissäure $C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$.

Beim Nitriren des Parakresols entstehen verschiedene Nitrokresole. Dinitrokresol $C_7H_5(NO_2)_2.OH$ (1, 4, 2, 6) wird auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Paratoluidin erhalten (Ber. **15**, 1859) und stellt als K- oder NH_4-Salz das käufliche *Victoriaorange* oder *Goldgelb* dar. Es bildet gelbe, bei 84° schmelzende Krystalle, und ist in Wasser schwerer löslich als Pikrinsäure. Mit Indigocarmin gemengt bildet es das *Smaragdgrün* (für Liqueure), mit Rosanilin gemengt ein *Carminsurrogat*. Ein Gemenge der Kaliumsalze von Dinitropara- und -orthokresol stellt das käufliche *Saffransurrogat* dar.

Thiokresole $C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{SH}$, Toluolsulfhydrate, entstehen aus den drei Toluolsulfosäuren durch Reduction ihrer Chloride mittelst Zink und Salzsäure (vgl. S. 612). (1, 2)-Thiokresol schmilzt bei 15° und siedet bei 188°. (1, 3)-Thiokresol ist flüssig und erstarrt nicht bei —10°. (1, 4)-Thiokresol krystallisirt in grossen Blättern, schmilzt bei 43° und siedet bei 188°.

Eigenthümlich ist, dass die Kresole, wie auch andere höhere Phenole, nicht mittelst Chromsäuremischung oxydirt werden können; die *OH-Gruppe verhindert die Oxydirbarkeit der Alkylgruppe.* Wenn aber der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder auch die Acetylgruppe (in den Phenolaethern und Phenolestern) ersetzt ist, so findet Oxydation des Alkyls unter Bildung von Oxysäuren (ihren Aethersäuren) statt:

$$C_6H_4\langle{}^{O.CH_3}_{CH_3} \text{ giebt } C_6H_4\langle{}^{O.CH_3}_{CO_2H}.$$

Durch Chamäleonlösung werden die hom. Phenole (mit freien Hydroxylen) vollständig zerstört.

Aehnlich wird auch in den Sulfosäuren der homologen Benzole die Oxydirbarkeit der Alkyle durch die Stellung der Sulfogruppe beeinflusst. Im allgemeinen *verhindern negative Atome oder Atomgruppen die Oxydirbarkeit der Alkyle in der Orthostellung* durch *saure Oxydationsmittel* (vgl. S. 547 u. 554), — während umgekehrt alkalische Oxydationsmittel (wie MnO_4K) gerade das in der Orthostellung befindliche Alkyl zuerst oxydiren (v. Ann. **220**, 16).

Ueber das Verhalten der Kresole im Organismus s. Ber. **14**, 687.

Phenole $C_8H_9.OH$.

Durch Schmelzen von isomeren Xylolsulfosäuren mit Kalihydrat sind 4 Xylenole $C_6H_3(CH_3)_2.OH$ erhalten worden, welche durch weiteres Schmelzen zu Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren oxydirt werden. Das sog. Phlorol aus Buchholztheer, gegen 220° siedend, stellt ebenfalls ein Xylenol dar; durch Oxydation seines Methylaethers (gegen 200° siedend) entsteht aus ihm Oxyphtalsäure.

Aethylphenol $C_6H_4(C_2H_5).OH$, aus α-Aethylbenzolsulfosäure, schmilzt bei 47° und siedet bei 214°. Mit P_2O_5 erwärmt wird es in Aethylen und Phenolphosphorsäure gespalten. Ein isomeres Aethylphenol, Phlorol genannt, wird durch Destillation von phloretinsaurem Baryum erhalten; es ist flüssig und siedet bei 220°.

Phenole $C_9H_{11}.OH$.

Mesitylol $C_6H_2(CH_3)_3.OH$, aus Amidomesitylen und aus Mesitylensulfosäure, ist krystallinisch, schmilzt bei 68—69° und siedet bei 220°. Das isomere Pseudocumenol $C_6H_2(CH_3)_3.OH$, aus Pseudocumolsulfosäure, bildet feine Nadeln, schmilzt bei 69° und siedet bei 240°. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Oxyxylylsäure.

Propylphenol $C_6H_4(C_3H_7).OH$, aus Amidopropylbenzol, siedet bei 227°. p-Isopropylbenzol $C_6H_4(C_3H_7).OH$, aus Isopropylbenzolsulfosäure, schmilzt bei 61° und siedet bei 229°.

Phenole $C_{10}H_{13}.OH$.

Von den zahlreichen möglichen Isomeren dieser Formel sind bemerkenswerth Thymol und Carvol, die in Pflanzenölen vorkommen. Beide sind Methylpropylphenole:

$$C_6H_3\begin{pmatrix}CH_3\\C_3H_7\end{pmatrix}.OH$$

und deriviren vom gew. p-Cymol (S. 540). Im Thymol befindet sich das Hydroxyl zur Methylgruppe in der Metastellung, im Carvacrol dagegen in der Orthostellung. Beim Erhitzen mit P_2O_5 zerfallen beide in Propylen und Kresole:

$$C_6H_3\begin{pmatrix}CH_3\\C_3H_7\end{pmatrix}.OH = C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{OH} + C_3H_6,$$

wobei aus Thymol m-Kresol, aus Carvacrol aber p-Kresol entsteht.

Das **Thymol** findet sich, zugleich mit Cymol $C_{10}H_{14}$ und Thymen $C_{10}H_{16}$, im Thymianöl (von *Thymus serpyllum*), im Oel von *Ptychotis ajowan* und von *Monarda punctata*. Zur Abscheidung des Thymols schüttelt man die Oele mit Kalilauge und fällt aus der filtrirten Lösung das Thymol

mit Salzsäure. Künstlich ist das Thymol aus Nitrocuminaldehyd $C_6H_3(NO_2)(C_3H_7).CHO$ erhalten worden durch Einwirkung von PCl_5 und Reduction des so entstandenen Dichlorides (Ber. 15, 166). Es krystallisirt in grossen farblosen Tafeln, schmilzt bei 44° (50°) und siedet gegen 230°. Mit salpetriger Säure bildet es leicht eine Nitrosoverbindung, die bei 161° schmilzt.

Das sog. **Carvacrol**, Oxycymol, entsteht aus der Cymolsulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat und durch Erhitzen von Campher mit Jod (1,5 Th.) oder $ZnCl_2$. Ferner entsteht es aus dem im Kümmelöl (von *Carum carvi*) und verschiedenen anderen Oelen enthaltenen isomeren Carvol $C_{10}H_{14}O$ beim Erwärmen mit Phosphorsäure. Es bildet ein dickes Oel, das bei —20° erstarrt; es schmilzt bei 0° und siedet bei 236°. Beim Destilliren mit P_2S_5 bildet es Cymol und Thiocymol $C_{10}H_{13}.SH$, das bei 235° siedet.

Isobutylphenol $C_6H_4(C_4H_9).OH$ und **Amylphenol** $C_6H_4(C_5H_{11})OH$ entstehen leicht beim Erhitzen von Phenol mit Isobutyl- und Amylalkohol bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (v. S. 620). Ersteres ist auch aus Isobutylanilin $C_6H_4(C_4H_9).NH_2$ erhalten worden, schmilzt bei 99° und siedet bei 231°; letzteres schmilzt bei 92° und siedet bei 249°.

Zweiwerthige Phenole.

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \quad \begin{cases}\text{Pyrocatechin}\\\text{Resorcin}\\\text{Hydrochinon}\end{cases}$$

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \quad \begin{cases}\text{Orcin}\\\text{Homo-pyrocatechin}\end{cases}$$

$$C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \quad \begin{cases}\text{Betaorcin}\\\text{Hydrophloron.}\end{cases}$$

Die zweiwerthigen Phenole entstehen, analog den einwerthigen Phenolen, beim Schmelzen der Monohalogenphenole $C_6H_4X.OH$, der Halogenbenzolsulfosäuren und der Phenolsulfosäuren mit Kalihydrat (v. S. 619). Es ist hierbei aber zu bemerken, dass häufig nicht die entsprechenden Dioxybenzole entstehen, sondern (namentlich bei höherer Temperatur) das mehr beständige Resorcin (1, 3). Ferner entstehen sie aus den Amidophenolen mittelst der Diazoverbindungen, und durch trockene Destillation der aromatischen Dioxysäuren mit Kalk oder Baryt.

Die zur Parareihe gehörenden Dioxybenzole vermögen durch Oxydation Chinone, wie $C_6H_4O_2$, zu bilden.

Pyrocatechin $C_6H_4(OH)_2$ (1, 2), Oxyphensäure, ist zuerst durch Destillation von Catechin (dem Safte von *Mimosa catechu*) erhalten worden. Es entsteht bei der trockenen Destillation von Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_2.CO_2H$, von Catechusäure und Moringagerbsäure; ferner aus (1, 2)-Chlor- und -Jodphenol, oder aus (1, 2)-Phenolsulfosäure und aus vielen Harzen beim Schmelzen mit Kalihydrat.

Am besten gewinnt man es aus Guajacol (aus Buchholztheer bei 195—205° siedend) durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 200°:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O.CH_3\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + HJ = C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + CH_3J.$$

Oder man schmilzt Orthophenolsulfosäure mit Aetzkali (8 Th.) bei 330—360° (Jour. pract. Chem. **20**, 308).

Das Pyrocatechin krystallisirt aus seinen Lösungen in kurzen rhombischen Prismen und sublimirt in glänzenden Blättchen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 104° und siedet bei 245°. Seine alkalischen Lösungen färben sich an der Luft zuerst grün, dann braun und schwarz. Aus der wässerigen Lösung wird durch essigsaures Blei ein weisser Niederschlag $C_6H_4O_2Pb$ gefällt; die conc. wässerige Lösung wird durch Kalkwasser grün gefärbt. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelgrün; nach Zusatz von wenig Ammoniak, Natriumcarbonat oder Weinsäure wird die Färbung violett. In gleicher Weise werden *alle Orthodioxyverbindungen*, auch wenn 1 H-Atom durch Alkyl vertreten ist, durch $FeCl_3$ *grün gefärbt*. Das Pyrocatechin reducirt Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen.

Durch Acetylchlorid entsteht die Acetylverbindung $C_6H_4(O.C_2H_3O)_2$, welche in Nadeln krystallisirt. Ueber Nitroderivate des Pyrocatechins s. Ber. **15**, 2255.

Der Monomethylaether $C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\ OH\end{cases}$, **Guajacol**, findet sich im Holztheer und entsteht durch Erhitzen von Pyrocatechin mit Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kalium auf 180°. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 200° siedet; sp. Gew. 1,117. Löst sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Mit den Alkali- und Erdalkalimetallen bildet er krystallinische Salze. Die alkalischen Lösungen reduciren Gold-, Silber- und Kupfersalze. Durch Erhitzen mit HJ-Säure oder Schmelzen mit Kali zerfällt das Guajacol in Pyrocatechin und CH_3J (resp. $CH_3.OH$).

Der Dimethylaether $C_6H_4(O.CH_3)_2$ wird durch Erhitzen des Kaliumsalzes des Monomethylaethers mit CH_3J und durch Destillation von Dimethylprotocatechusäure mit Kalk erhalten; eine bei 205° siedende Flüssigkeit. Er ist identisch mit dem aus Veratrinsäure erhaltenen sog. Veratrol.

Der Kohlensäureester $C_6H_4\langle{}^{O}_{O}\rangle CO$ entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Brenzcatechin und schmilzt bei 118°. Aehnlich reagirt Pyrogallin (Ber. **13**, 697).

Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ (1, 3) entsteht aus verschiedenen Harzen (wie *galbanum* und *Asa foetida*) und aus Umbelliferon beim Schmelzen mit KOH. Es bildet sich beim Schmelzen mit KOH von (1, 3)-Chlor- und Jodphenol und von Metaphenolsulfosäure und Metabenzoldisulfosäure; ferner aus verschiedenen auch nicht zur Metareihe gehörenden Benzolbiderivaten — so aus allen drei Brombenzolsulfosäuren (S. 616) und aus den beiden Benzoldisulfosäuren (vgl. S. 640).

Man gewann es früher durch Destillation von Brasilienholzextract; gegenwärtig wird es technisch aus der rohen Benzoldisulfosäure dargestellt (Jour. pract. Chem. **20**, 319) und dient zur Synthese verschiedener Farbstoffe. Man reinigt es durch Sublimiren und Krystallisiren aus Benzol.

Das Resorcin krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln, schmilzt in ganz reinem Zustande bei 118° (sonst bei 102—110°) und siedet bei 276°. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Essigsaures Blei giebt in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag (Unterschied von Pyrocatechin). Salpetersaures Silber wird nur beim Kochen reducirt; bei Gegenwart von Ammoniak auch in der Kälte. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung *dunkelviolett*. Bromwasser fällt aus der Lösung Tribromresorcin $C_6HBr_3(OH)_2$, das aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid entsteht Fluoresceïn; *ebenso bilden auch die homologen Metadioxybenzole Fluoresceïne*. Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe (v. S. 600).

Die Diacetylverbindung $C_6H_4(O.C_2H_3O)_2$ ist flüssig. Der Diaethylaether $C_6H_4(O.C_2H_5)_2$, durch Erhitzen von Resorcin mit Aethyljodid und Kalilauge erhalten, siedet bei 235°. Der Monomethylaether siedet bei 243°, der Dimethylaether bei 214°.

Ueber Mono- und Dinitroresorcine s. Ber. **16**, 667.

Durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Resorcin und

verschiedene Gummiharze (wie Galbanum, Ammoniakgummi), ferner durch Nitriren von Metanitrophenol entsteht Trinitroresorcin $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ (Styphninsäure, Oxypikrinsäure) (v. Ber. **17**, 259), das in gelblichen hexagonalen Prismen oder Tafeln krystallisirt. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es bei 175° und sublimirt; rasch erhitzt explodirt es. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Durch Eisenvitriol und Kalkwasser entsteht anfangs eine grüne Färbung, welche dann verschwindet (Pikrinsäure wird blutroth gefärbt). Das Trinitroresorcin ist eine starke zweibasische Säure, welche gut krystallisirende, saure und neutrale Salze bildet. Ihr Diaethylester ist fest und schmilzt bei 120°.

Amidoresorcin $C_6H_3(NH_2)(OH)_2$ und Diamidoresorcin $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$ sind durch Reduction von Benzolazoresorcin (Ber. **16**, 1330) und von Benzoldisazoresorcin (S. 603) erhalten worden (Ber. **17**, 882).

Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ (1, 4) ist zuerst durch trockene Destillation von Chinasäure und durch Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit PbO_2 erhalten worden:

$$C_7H_{12}O_6 + O = C_6H_6O_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

Es entsteht ferner aus dem Glycosid Arbutin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Einwirkung von Emulsin:

$$\underset{\text{Arbutin}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Glycose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Synthetisch entsteht es aus (1, 4)-Jodphenol beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 180°; ferner aus Oxysalicylsäure und aus Paraamidophenol. Bemerkenswerth ist die Bildung von verschiedenen Hydrochinonderivaten aus Succinylbernsteinsäureester (s. S. 280); ferner von Hydrochinon durch Destillation von bernsteinsauren Salzen. Am leichtesten wird es durch Reduction von Chinon mit schwefliger Säure gewonnen: $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2$.

Zur Darstellung von Hydrochinon oxydirt man Anilin in schwefelsaurer Lösung (1 Th. Anilin, 8 Th. SO_4H_2 und 30 Th. Wasser mit gepulvertem $Cr_2O_7K_2$, $2^1/_2$ Th.) (Ber. **11**, 1104). Vortheilhafter gewinnt man zunächst durch Oxydation von Anilin Chinon (s. dieses) und reducirt letzteres zu Hydrochinon, indem man in die conc. wässerige Lösung von Chinon H_2S bis zur Entfärbung einleitet und dann mit Aether das Hydrochinon ausschüttelt (Ber. **16**, 688).

Das Hydrochinon ist dimorph, krystallisirt in monoklinen Blättchen und hexagonalen Prismen, schmilzt bei 169° und sublimirt in glänzenden Blättchen; rasch erhitzt zersetzt es sich. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Mit H_2S und SO_2 bildet es krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Ammoniak färbt die wässerige Lösung rothbraun. Bleiacetat fällt die Lösung nur bei Gegenwart von Ammoniak. Durch Oxydationsmittel (wie Eisenchlorid) wird das Hydrochinon in Chinon übergeführt; als Zwischenproduct entsteht Chinhydron.

Methylhydrochinon $C_6H_4\langle{}^{O.CH_3}_{OH}$ entsteht neben Hydrochinon beim Zersetzen von Arbutin mit Säuren oder Emulsin; ferner aus Hydrochinon durch Erhitzen mit Aetzkali und Methyljodid oder methylschwefelsaurem Kali (Ber. **14**, 1989). Krystallisirt aus heissem Wasser in hexagonalen Tafeln, schmilzt bei 53° und siedet bei 243°. Der Dimethylaether $C_6H_4(O.CH_3)_2$ schmilzt bei 56° und siedet bei 205°. Der Diaethylaether schmilzt bei 66° und siedet bei 247°.

Halogen-substituirte Hydrochinone entstehen aus substituirten Chinonen und Arbutinen oder durch directe Substitution von Hydrochinon; ferner durch Addition von HCl und HBr zu Chinon: $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$ (Ann. **209**, 105 u. **210**, 133). Dinitrohydrochinon $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2 + 1^1/_2H_2O$, aus Dinitroarbutin, bildet goldgelbe Blättchen und schmilzt bei 135°; seine wässerige Lösung wird durch Alkalien tief violett gefärbt (vgl. Ann. 215, 142).

Erwärmt man Chloranil (Tetrachlorchinon) mit verdünnter Lösung von primärem Natriumsulfit, so entsteht zuerst Tetrachlorhydrochinon, in welchem dann 2 Atome Chlor durch Sulfogruppen ersetzt werden. Die so entstehende Dichlorhydrochinondisulfosäure $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}\right.$ wird in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt. Ihre alkalische Lösung oxydirt sich an der Luft zu Euthiochronsäure-kalium $C_6(OH)_2\left\{\begin{matrix}O_2\\(SO_3K)_2\end{matrix}\right.$, einem chinonartigen Körper.

Ueber Hydrochinonsulfosäuren s. Ber. **16**, 688.

Phenole $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, Dioxytoluole. Von den 6 möglichen Isomeren sind 4 bekannt. Ueber ihre Reactionen s. Ber. 15, 2995.

1) **Orcin** $C_6H_3(CH_3)(OH)_2(1,3,5)$ findet sich in vielen Flechten der Gattung *Roccella* und *Leconora* theils in freiem Zustande, theils als Orsellinsäure oder Erythrin, und wird durch trockene Destillation dieser Säuren oder durch Kochen derselben mit Kalk erhalten:

$$\underset{\text{Orsellinsäure}}{C_7H_5(OH)_2.CO_2H} = \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_6(OH)_2} + CO_2$$

Man gewinnt es durch Schmelzen von Aloëextract mit Aetzkali. Synthetisch erhält man es aus Dinitroparatoluidin und verschiedenen anderen Toluolderivaten durch Umwandlung der Seitengruppen (s. Ber. 15, 2992). Es krystallisirt mit $1H_2O$ in farblosen, sechsseitigen Prismen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmeckt süsslich. Es schmilzt wasserhaltig gegen 56°, verliert allmählich das Krystallwasser und schmilzt (dann im Exsiccator getrocknet) bei 107°; siedet bei 290°. Die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; durch Eisenchlorid wird sie *blauviolett* gefärbt. Bleichkalklösung bringt eine bald verschwindende dunkelviolette Färbung hervor. Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe und enthält daher die 2 OH-Gruppen in der Metastellung (v. S. 600). Mit Phtalsäureanhydrid bildet es kein Fluorescëin (s. S. 642).

Die Hydroxylgruppen des Orcins können durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden. Der Diaethylaether siedet bei 240—250°. Der Monomethylaether $C_7H_6(OH)O.CH_3$ ist identisch mit dem durch Destillation von Everninsäure und einigen andern Flechtensäuren erhaltenen sog. Betaorcin. In heissem Wasser leicht lösliche Krystalle, die bei 109° schmelzen und durch Ammoniak an der Luft roth gefärbt werden. Der Dimethylaether $C_7H_6(O.CH_3)_2$ ist flüssig, siedet bei 244° und giebt mit MnO_4K-Lösung oxydirt den Dimethylaether der symm. Dioxybenzoësäure.

Mit trockenem Ammoniak bildet das Orcin die krystallinische Verbindung $C_7H_8O_2.NH_3$. Lässt man die ammoniakalische Lösung an der Luft stehen, so geht das Orcin in Orceïn $C_7H_7NO_3$ über, welches sich als rothbraunes, amorphes Pulver ausscheidet. Es löst sich in Alkohol und Alkalien mit dunkelrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. Mit Metalloxyden bildet das Orceïn rothe Lackfarben. Das Orceïn bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen *Orseillefarbstoffs* (auch Persio, Cudbear, franz. Purpur genannt), welcher aus denselben Flechten wie das Orcin durch Einwirkung von Ammoniak und Luft gewonnen wird. Der Lackmus wird aus denselben Flechten (Roccella und Leconora) durch Einwirkung von Ammoniak und Kaliumcarbonat gewonnen. Die concentrirte blaue Lösung des

entstehenden Kaliumsalzes bildet mit Kreide oder Gyps gemengt den käuflichen Lackmus.

2) **Isorcin** $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1, 2, 4—CH_3 in 1). (Cresorcin, γ-Orcin) entsteht aus α-Toluoldisulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat; ferner aus Nitro-p-toluidin und α-Toluylendiamin (Ber. 15, 2835 u 2981). In Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei 104° schmelzen und bei 270° sieden; wird durch Eisenchlorid *violett* gefärbt. Mit Phtalsäureanhydrid bildet es ein Fluoresceïn.

3) **Homopyrocatechin** $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1, 3, 4—CH_3 in 1) entsteht aus seinem Methylaether, dem Kreosol, durch Erhitzen mit HJ-Säure und durch Destillation von Homoprotocatechusäure. Synthetisch ist es aus m-Nitro-p-Toluidin erhalten worden (Ber. 15, 2983). Es bildet einen nicht krystallisirbaren Syrup, verhält sich aber sonst ganz ähnlich dem Pyrocotechin; es reducirt die Fehling'sche Lösung und Silberlösung schon in der Kälte und wird durch Eisenchlorid *grün* gefärbt.

Sein Monomethylaether stellt das sogenannte **Kreosol** $C_6H_3(CH_3)\langle{}^{O.CH_3(3)}_{OH\ \ (4)}$ dar, das durch Destillation von Guajacharz erhalten wird und sich im Buchholztheer findet.

Die gegen 220° siedende Fraction des Buchholztheeres (Kreosot, S. 620) besteht hauptsächlich aus Kreosol und Phlorol. Fügt man zu der aetherischen Lösung alkoholische Kalilösung, so scheidet sich Kreosolkalium aus, während Phlorolkalium in Lösung bleibt (Ber. 10, 57, 14, 2010).

Das Kreosol bildet eine bei 220° siedende Flüssigkeit und ist dem Guajacol (S. 641) sehr ähnlich. Es reducirt Silbernitrat beim Erwärmen und wird durch Eisenchlorid in alkohol. Lösung dunkelgrün gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid giebt es ein Acetat, aus welchem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Verseifen mit Kalilauge Vanillinsäure entsteht. Sein Methylaether $C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)_2$ (Methylkreosol, Dimethyl-homopyrocatechin) siedet bei 214—218° und giebt mit Kaliumpermanganat oxydirt Dimethylprotocatechusäure. Die Beziehungen dieser Substanzen sind aus folgenden Formeln ersichtlich (vgl. Vanillin):

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ O.CH_3 & (3)\\ OH & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\ O.CH_3\\ OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\ OH\\ OH\end{cases}$$

Kreosol — **Vanillinsäure** — **Protocatechusäure.**

4) **Toluhydrochinon** $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1, 4, CH_3) entsteht durch Reduction von Toluchinon (S. 653) mit schwefliger Säure; ferner aus Nitro-o-toluidin (Ber. 15, 2981). In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Nadeln, die bei 124° schmelzen. Verhält sich dem Hydrochinon sehr ähnlich und bildet mit Toluchinon ein Chinhydron. Durch Natronlauge wird es blaugrün, dann dunkelbraun gefärbt

Xylohydrochinon $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, Dioxyparaxylol, entsteht durch Reduction von Xylochinon (S. 653) und ist identisch mit dem aus Phlorol (ibid.) erhaltenen sog. Hydrophlorol. Es krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 212°.

Mesorcin $C_6H(CH_3)_3(OH)_2 = C_9H_{12}O_2$, Dioxymesitylen, aus Dinitromesitylen, sublimirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 150° und destillirt bei 275°. Beim Kochen mit Eisenchloridlösung bildet es unter Abspaltung einer Methylgruppe Oxyxylochinon (S. 653).

Thymohydrochinon $C_{10}H_{12}(OH)_2 = C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)_2$ ist durch Reduction von Thymochinon erhalten worden und bildet vierseitige, glänzende Prismen, die bei 139° schmelzen.

Dreiwerthige Phenole

$$C_6H_3(OH)_3 \begin{cases} \text{Pyrogallussäure } (1, 2, 3) \\ \text{Phloroglucin } (1, 3, 5) \\ \text{Oxyhydrochinon } (1, 2, 4). \end{cases}$$

1) **Pyrogallussäure** $C_6H_6O_3$, **Pyrogallol**, entsteht beim Erhitzen der Gallussäure für sich oder besser mit Wasser auf 210°:

$$C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases} = C_6H_3(OH)_3 + CO_2;$$

ferner aus den 2 Parachlorphenol-disulfosäuren und aus Hämatoxylin beim Schmelzen mit Kalihydrat. Sie bildet weisse glänzende Blättchen oder Nadeln, schmilzt gegen 115° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Die alkalische Lösung absorbirt sehr energisch Sauerstoff, bräunt sich und zersetzt sich in CO_2, Essigsäure und braune Substanzen. Das Pyrogallol reducirt rasch Silber, Quecksilber und Gold aus ihren Salzen, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird. Durch Oxyd-haltigen Eisenvitriol wird die Lösung blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Essigsaures Blei giebt

einen weissen Niederschlag von $C_6H_6O_3.PbO$. In wässeriger oder alkoh. Lösung wird Pyrogallol durch Jodlösung purpurroth gefärbt; in gleicher Weise reagiren Gallussäure und Tannin.

Sein Triacetylester $C_6H_3(O.C_2H_3O)_3$, durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten, bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle. Der Dimethylaether $C_6H_3(O.CH_3)_2.OH$ findet sich in der bei 250—270⁰ siedenden Fraction des Buchholztheers. In reinem Zustande aus seiner Benzoylverbindung abgeschieden, krystallisirt er in weissen Prismen, schmilzt bei 51—52⁰ und siedet bei 253⁰. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird er in Pyrogallol und Methylchlorid gespalten. Durch verschiedene Oxydationsmittel (Kaliumbichromat und Eisessig) wird er zu Coerulignon, einem Diphenyl-derivat, oxydirt. Das Acetylderivat des Dimethylaethers giebt durch Oxydation, unter Abspaltung der Acetylgruppe, den Chinonkörper $C_6H_2(O.CH_3)_2O_2$. Der Triaethylaether $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$ entsteht durch Erhitzen von Pyrogallol mit Aetzkali und aetherschwefelsaurem Kali, ferner aus Triaethylpyrogallocarbonsäure (s. diese); er schmilzt bei 39⁰.

2) **Phloroglucin** $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$ (1, 3, 5) entsteht aus verschiedenen Harzen (wie Catechu, Kino) beim Schmelzen mit Kalihydrat; ferner durch Spaltung von Phloretin und Quercetin (siehe diese) und durch Schmelzen von Resorcin und Resorcindisulfosäure mit Natronhydrat. Es krystallisirt mit $2H_2O$ in grossen farblosen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei 100⁰ verliert es alles Krystallwasser, schmilzt bei 220⁰ und sublimirt unzersetzt. Schmeckt süsslich und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Essigsaures Blei giebt eine Fällung; Eisenchlorid färbt die Lösung *dunkelviolett*. Mit Ammoniak verbindet sich Phloroglucin zu Phloramin $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\NH_2\end{cases}$, das mit Säuren krystallinische Salze bildet. Durch Chlor wird das Phloroglucin zu Dichloressigsäure oxydirt.

Der Dibutyrylester des Phloroglucins $C_6H_3\begin{cases}OH\\(O.C_4H_7O)_2\end{cases}$, **Filixsäure** genannt, findet sich in der Wurzel von Aspidium filix. Eine krystallinische Substanz, die beim Schmelzen mit KOH in Phloroglucin und Buttersäure zerfällt.

3) **Oxyhydrochinon** $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 4) entsteht beim Schmelzen von Hydrochinon mit Kalihydrat. Es ist krystallinisch, in Wasser und Aether sehr leicht löslich und färbt sich in wässeriger Lösung rasch dunkel. Durch Eisenchloridlösung wird es dunkel grünbraun gefärbt (Ber. 16, 1231).

Methylpyrogallol $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ u. **Propylpyrogallol** $C_6H_2(C_3H_7)(OH)_3$

finden sich als Dimethylaether im Buchholztheer (s. S. 620); letzterer ist identisch mit dem sog. Picamar.

Ein *vierwerthiges* Phenol, das **Tetraoxybenzol** $C_6H_2(OH)_4$ ist als Dimethylaether $C_6H_2(O.CH_3)_2(OH)_2$ aus dem entsprechenden Chinon erhalten worden, welches durch Oxydation von Dimethyl-propyl-pyrogallol gebildet wird (Ber. 11, 332).

Die durch Addition von wässeriger unterchloriger Säure zu Benzol entstehende Verbindung $C_6H_6\begin{cases}Cl_3\\(OH)_3\end{cases}$ kann als Additionsproduct eines dreiwerthigen Phenols aufgefasst werden. Sie bildet farblose Blättchen, die bei 10° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol und Aether aber leicht löslich sind. Beim Erwärmen mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geht sie in Phenose $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$ über. Die Phenose ist den Glycosen ziemlich ähnlich. Sie bildet eine amorphe zerfliessliche Substanz, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Reducirt ammoniakalische Kupferlösung, vermag aber nicht zu gähren. Beim Erhitzen mit HJ-Säure geht die Phenose in secundäres Hexyljodid $C_6H_{13}J$ über.

Chinone.

Als Chinone bezeichnet man im Allgemeinen alle aus Benzolen durch Ersetzung von 2 H-Atomen durch 2 O-Atome derivirenden Verbindungen. Dieselben entstehen meistens durch directe Oxydation der Benzole, namentlich der condensirten Benzole (Naphthalin, Anthracen, Chrysen, Phenanthren) mit Chromsäure in Eisessiglösung. Indessen besitzen diese Körper keinen übereinstimmenden Charakter, so dass man verschiedene Gruppen von Chinonen unterscheiden muss.

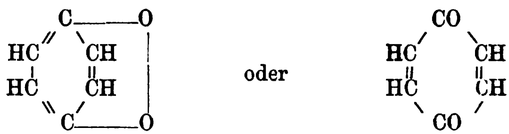
Die wahren Chinone oder Parachinone, deren Prototyp das gew. Chinon oder Benzochinon $C_6H_4O_2$ darstellt, sind gelb gefärbte flüchtige Verbindungen, von eigenthümlichem stechendem Chinongeruch, die auch mit Wasserdampf leicht flüchtig sind. Durch Reductionsmittel (schweflige Säure, conc. HJ-Säure) werden sie leicht, unter Aufnahme von 2 H-Atomen, in die entsprechenden farblosen Dioxyverbindungen (die Hydrochinone) übergeführt:

$$C_6H_4(O_2) + H_2 = C_6H_4(OH)_2 \text{ Hydrochinon } (1, 4).$$

Sie wirken daher leicht oxydirend und können den

Hyperoxyden (wie Acetylhyperoxyd $(C_2H_3O)_2O_2$) verglichen werden. Die zwei Sauerstoffatome nehmen im Benzolkern die Parastellung ein, und werden daher die Parachinone namentlich leicht durch Oxydation von Paraderivaten der Benzole gebildet.

Man nimmt gewöhnlich an, dass in den gew. Chinonen die 2 O-Atome durch je eine Valenz mit einander verbunden sind; es ist jedoch möglich, dass sie als Diketone, mit 2 CO-Gruppen, aufzufassen sind:



Für die erstere Auffassung spricht der Umstand, dass die 2 O-Atome bei verschiedenartigen Reactionen stets nur durch zwei einwerthige Atome oder Atomgruppen vertreten werden (so bei Einwirkung von PCl_5), unter Bildung von normalen Benzolderivaten C_6X_6; ferner die einfachen Beziehungen der Chinone zu den Chinonchlorimiden und Indophenolen (s. S. 654) und zu den zweikernigen Chinonen (s. unten). Dagegen scheint für die Ketonnatur der Chinone zu sprechen, dass sie ähnlich den Ketonen mit HCl-Hydroxylamin Verbindungen bilden (die sog. Nitrosophenole, S. 627), in welchen 1 O-Atom durch die Oximidgruppe N.OH vertreten ist (Ber. **17**, 214). Aehnlich reagiren die Chinone auch mit Phenylhydrazin (Ber. **16**, 1563), (vgl. ferner Ann. **223**, 196).

Eine andere Reihe von sog. Chinonen (β-Naphtachinon, Anthrachinon, Phenanthrenchinon) müssen als wahre Diketone (mit 2 CO-Gruppen) aufgefasst werden. Dieselben sind nicht flüchtig und geruchlos und stellen Paradiketone (wie Anthrachinon) oder Orthodiketone (wie β-Naphtochinon und Phenanthrenchinon) dar. Die letzteren werden durch schweflige Säure zu den entsprechenden Hydrochinonen reducirt und bilden mit Aldehyden und Ammoniak Anhydroverbindungen (s. Ber. **15**, 1451).

Schliesslich existiren noch zweikernige Chinone, wie das Coerulignon, welche vom Diphenyl deriviren und in denen die 2O-Atome zwei Benzolkerne verketten.

Chinon $C_6H_4O_2$, Benzochinon ist zuerst durch Destillation von Chinasäure mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure erhalten worden. Es entsteht aus vielen Benzolverbindungen, namentlich den zur Parareihe gehörenden Bide-

rivaten (wie p-Phenylendiamin, Amidophenol, Phenolsulfosäure, Sulfanilsäure) durch Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure oder mit verdünnter Chromsäuremischung. Auch das Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ giebt in reichlicher Menge Chinon. Hydrochinon wird schon durch Kochen mit Eisenchloridlösung zu Chinon oxydirt. Am besten gewinnt man das Chinon (nach Nietzki) durch Oxydation von Anilin mit Chromsäure.

Zur Darstellung löst man 1 Th. Anilin in 8 Th. Schwefelsäure verdünnt mit 10 Th. Wasser, fügt zu der erkalteten Lösung allmählich $3^1/_2$ Th. Kaliumbichromat, gelöst in 20 Th. Wasser, lässt 12 Stunden stehen und schüttelt dann das Chinon mit Aether aus (Ber. **16**, 687).

Das Chinon krystallisirt in goldgelben Prismen, schmilzt bei 116° und sublimirt schon bei mittlerer Temperatur in glänzenden Nadeln. Die Dampfdichte bestätigt die Formel $C_6H_4O_2$. Es besitzt einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch. Destillirt leicht mit Wasserdämpfen über und ist in warmem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Im Sonnenlicht wird es gebräunt. Durch Reductionsmittel (SO_2, Zink und Salzsäure) geht es zuerst in Chinhydron, dann in Hydrochinon über. Durch PCl_5 entsteht aus ihm p-Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$.

Mit conc. HCl- und HBr-Säure verbindet sich Chinon zu Chlor- und Bromhydrochinon (S. 644). Ebenso verbindet es sich mit 2 Mol. Acetylchlorid zu Diacetyl-chlorhydrochinon $C_6H_4O_2 + 2C_2H_3OCl = C_6H_3Cl(O.C_2H_3O)_2 + HCl$ (Ber. **16**, 2096). Mit HCl-Hydroxylamin bildet Chinon p-Nitrosophenol (S. 628). Mit NH_3 und den primären Anilinen bildet Chinon Verbindungen, indem (unter gleichzeitiger Entstehung von Hydrochinon) ein und zwei Anilinreste in den Benzolkern eintreten (v. Ber. **16**, 1555).

Chlorirte und *bromirte* Chinone werden durch Substitution von Chinon oder durch Oxydation von substituirten Hydrochinonen (S. 644) mit Salpetersäure erhalten.

Trichlorchinon $C_6HCl_3(O_2)$ entsteht neben Tetrachlorchinon und bildet grosse gelbe Blätter, die bei 166° schmelzen. Beim Erhitzen mit rauchender HCl-Säure bildet es Tetrachlorhydrochinon $C_6Cl_4(OH)_2$, das durch rauchende Salpetersäure zu Tetrachlorchinon oxydirt wird.

Tetrachlorchinon $C_6Cl_4(O_2)$, **Chloranil**, entsteht neben Trichlorchinon aus vielen Benzolverbindungen (wie Anilin, Phenol,

Isatin) bei der Einwirkung von Chlor oder Kaliumchlorat und Salzsäure. Theoretisch interessant ist seine Bildung aus symmetr. Tetrachlorbenzol (S. 545) beim Kochen mit Salpetersäure.

Zur Darstellung trägt man ein Gemenge von Phenol (1 Th.) mit ClO_3K (4 Th.) allmählich in conc. Salzsäure ein, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, und erwärmt gelinde. Es scheiden sich zuerst rothe Krystalle aus, die durch weiteren Zusatz von ClO_3K gelb werden. Die Krystallmasse besteht aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon. Zu ihrer Trennung führt man sie mittelst SO_2 in die Hydrochinone über (Tetrachlorhydrochinon ist in Wasser unlöslich) und oxydirt dann die Hydrochinone mit Salpetersäure (Ber. **10**, 1792 u. Ann. **210**, 174).

Das Chloranil bildet goldglänzende, in Wasser unlösliche Blättchen, die sich in heissem Alkohol und Aether lösen. Sublimirt gegen 150° in gelben Blättchen. Durch PCl_5 geht es in C_6Cl_6 über. Es wirkt oxydirend und dient als Oxydationsmittel zur Darstellung von Farbstoffen. In verdünnter Kalilauge löst sich das Chloranil mit purpurrother Farbe zu chloranilsaurem Kalium $C_6Cl_2(O_2)(OK)_2 + H_2O$, das in dunkelrothen, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Säuren scheiden aus dem Kaliumsalz die freie **Chloranilsäure** $C_6Cl_2(O_2)(OH)_2 + H_2O$ aus, welche röthliche, glänzende Schuppen bildet. Durch wässeriges Ammoniak entstehen aus dem Chloranil Chloranilamid $C_6Cl_2(O_2)(NH_2)_2$ und Chloranilaminsäure $C_6Cl_2(O_2).(NH_2)OH$.

Die Bromderivate des Chinons sind den Chlorderivaten ganz ähnlich. Tetrabromchinon, **Bromanil** $C_6Br_4O_2$ wird durch Erhitzen von Phenol (1 Th.) mit 10 Th. Brom und 3 Th. Jod in 50 Th. Wasser gewonnen. Es bildet goldgelbe glänzende Blättchen oder dicke Tafeln, schmilzt und sublimirt.

Die der Chloranilsäure analoge **Nitranilsäure** $C_6(NO_2)_2O_2(OH)_2$ entsteht aus Hydrochinon mittelst salpetriger Säure, leichter aus Diacetyl-hydrochinon mit rauchender Salpetersäure (Ber. **16**, 2093), bildet grosse wasserhaltige Krystalle und ist eine starke Säure.

Mit Phenolen vereinigen sich die Chinone direct zu krystallinischen Verbindungen, in welchen von den einwerthigen Phenolen 2 Mol. gebunden sind (s. Ann. **215**, 134). Das Phenochinon $C_6H_4O_2.2C_6H_5(OH)$ bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche rothe Nadeln, schmilzt bei 71° und ist leicht flüchtig.

Eine analoge Verbindung ist das sog.

Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$, das durch directe Vereinigung von Chinon mit Hydrochinon gebildet wird. Es entsteht als Zwischenproduct bei der Reduction von Chinon oder der Oxydation von Hydrochinon. Es bildet grüne metallglänzende Prismen oder Blättchen, schmilzt

leicht und löst sich in heissem Wasser mit brauner, in Alkohol und Aether mit grüner Farbe. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Hydrochinon und Chinon, das überdestillirt. Durch Oxydation wird es in Chinon, durch Reduction in Hydrochinon verwandelt.

Die homologen Chinone sind dem Benzochinon ganz ähnlich.

Toluchinon $C_6H_3(CH_3)O_2$ entsteht aus ε-Diamidotoluol (S. 587), das durch Spaltung von o- und m-Amidoazotoluol (S. 599) erhalten wird und die 2 Amidgruppen in der Parastellung enthält. Am leichtesten gewinnt man es durch Oxydation von o-Toluidin (rohem) mit Chromsäuremischung, in gleicher Weise wie das Benzochinon. Es bildet goldgelbe Blättchen, die bei 67° schmelzen, ist leicht flüchtig und zeigt den Chinongeruch. Durch Reduction (mit SO_2) bildet es Toluhydrochinon (S. 647). Gechlorte Toluchinone sind durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf die Kresole $C_6H_4(CH_3).OH$ erhalten worden.

Xylochinon $C_6H_2(CH_3)_2O_2$ (1, 4, O_2) entsteht durch Oxydation von p-Xylidin (S. 585) oder leichter von Diamidoxylol (durch Spaltung von Amidoazoxylidin erhalten) mit $Cr_2O_7K_2$ und Schwefelsäure und ist identisch mit dem durch Oxydation von Buchholztheer erhaltenen sog. Phloron (Ann. 215, 170). Es bildet goldgelbe Nadeln, riecht chinonartig und schmilzt bei 125°. Durch Reduction mit SO_2 bildet es Xylohydrochinon (S. 647).

Oxy-m-xylochinon $C_6H(CH_3)_2(OH)O_2 = C_8H_8O_3$ entsteht durch Oxydation von Diamido- oder Dioxymesitylen (Mesorcin, S. 647) mit Eisenchlorid, indem bemerkenswerther Weise eine Methylgruppe verdrängt wird (Ber. **15**, 1377). Es sublimirt in goldgelben Nadeln, riecht chinonartig und schmilzt bei 123°. Die wässerige Lösung wird durch alkalische Körper rothviolett gefärbt.

Thymochinon $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)O_2$, Thymoïl genannt, entsteht durch Oxydation von Thymol und Carvacrol (S. 639) mit MnO_2 und Schwefelsäure oder von Amidothymol mit Eisenchlorid. Es bildet gelbe Tafeln, schmilzt bei 45,5° und destillirt bei 200°. Oxythymochinon $C_{10}H_{11}(OH)O_2$ schmilzt bei 167° (s. Ber. **16**, 901) und giebt ein **Dioxythymochinon** $C_{10}H_{10}(OH)_2O_2$, aus dem durch Oxydation **Thymodichinon** $C_{10}H_{10}(O_2)(O_2)$ gebildet wird.

Chinonchlorimide.

Die Chinonchlorimide sind den Chinonen sehr ähnlich und besitzen eine analoge Constitution (v. S. 650); sie sind entweder als Diketone oder als Hyperoxyde aufzufassen,

in denen Sauerstoff durch die Gruppe NCl vertreten ist. Letzterer Auffassungsweise entsprechen die Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\NCl\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}NCl\\NCl\end{cases}$$

Chinonchlorimid — Chinondichlorimid.

Dieselben entstehen aus p-Amidophenolen resp. p-Phenylendiaminen (ihren HCl-Salzen) durch Oxydation mit wässeriger Chlorkalklösung. Die Monochlorimide bilden mit Phenolen und tertiären Anilinen die Indophenolfarbstoffe (s. unten).

Chinonchlorimid $C_6H_4(ONCl)$, aus HCl-Paraamidophenol mit Chlorkalklösung entstehend (Jour. pr. Chem. 23, 435), bildet goldgelbe Krystalle, die bei 85° schmelzen, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und riecht chinonartig. Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Reductionsmittel (auch H_2S) wird es in p-Amidophenol übergeführt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in NH_4Cl und Chinon.

Chinondichlorimid $C_6H_4(N_2Cl_2)$, aus HCl-Paraphenylendiamin, krystallisirt in Nadeln, die bei 124° verpuffen und wird durch Reductionsmittel in p-Phenylendiamin übergeführt.

Dibromchinonchlorimid $C_6Br_2H_2(ONCl)$, aus Dibrom-p-nitrophenol krystallisirt in dunkelgelben Prismen, schmilzt bei 80° und zersetzt sich bei 121°. **Trichlorchinonchlorimid** $C_6Cl_3H(ONCl)$ aus Trichlor-paraamidophenol, bildet gelbliche Prismen und schmilzt bei 118°.

Indophenole und Indoaniline.

Als Prototypen dieser Farbstoffe können die bisher noch nicht isolirten Verbindungen

$$C_6H_4\begin{cases}O\\N.C_6H_4.OH\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}O\\N.C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

Indophenol, Chinonphenolimid — Indoanilin, Chinonanilenimid

dienen. Die Indophenole entstehen durch Einwirkung der Chinonchlorimide auf Phenole beim Erwärmen, oder auf ihre alkalischen Lösungen bei gew. Temperatur; ferner durch Oxydation eines Gemenges eines Paraamidophenols mit einem Phenol (je 1 Mol.). Sie lösen sich in Alkohol mit rother Farbe und besitzen einen phenolartigen Charakter. Ihre Salze mit Alkalien und Ammoniak lösen sich in Wasser mit blauer Farbe.

Dibromchinonphenolimid $C_6H_2Br_2\begin{cases}O\\N.C_6H_4.OH.\end{cases}$ Sein Natriumsalz entsteht durch Einwirkung von Dibromchinonchlorimid in

alkoh. Lösung auf eine alkalische Phenollösung und scheidet sich in goldgrünen Krystallen ab, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung geht die blaue Färbung in blassroth über und erscheint wieder beim Erkalten unter Luftzutritt. Durch Essigsäure wird aus dem Natriumsalz das freie Dibromphenolimid gefällt, das in dunkelrothen metallglänzenden Prismen krystallisirt und sich in Alkohol und Aether mit fuchsinrother Farbe löst. Durch starke Mineralsäuren wird es in Dibromamidophenol und Chinon gespalten. Durch Reduction mit Traubenzucker in alkalischer Lösung wird es in das Leukodibromchinonphenolimid $C_6H_2Br_2{<}^{OH}_{NH.C_6H_4.OH}$ übergeführt, das ein Dibromdioxy-diphenylamin (s. S. 568) darstellt. Die *Indophenole* können daher auch als *Derivate* des *Dioxydiphenylamins* aufgefasst werden. Sie enthalten die *chromophore Gruppe* O_N, mit einer Bindung des Stickstoffs an 2 Benzolkerne (v. Ber. **16**, 2849).

Die Indoaniline, wie

$$C_6H_4{<}^{O}_{N.C_6H_4.N(CH_3)_2} \quad \text{und} \quad C_{10}H_6{<}^{O}_{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}$$

Phenolblau — Chinon-dimethylanilenimid; α-Naphtolblau — α-Naphtochinon-dimethylanilenimid

entstehen: 1) durch Einwirkung von Chinonchlorimiden auf Dimethylanilin in alkoholischer Lösung, 2) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenol und α-Naphtol in alkalischer Lösung, namentlich bei Gegenwart von Reductionsmitteln:

$$C_6H_5.OH + ON.C_6H_4.N(CH_3)_2 = C_6H_4{<}^{O}_{N.C_6H_4.N(CH_3)_2} + H_2O,$$

3) durch Oxydation eines Gemenges von Dimethylparaphenylendiamin (S. 566) mit Phenol und α-Naphtol in alkalischer Lösung:

$$C_{10}H_7.OH + H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + O_2 = C_{10}H_6{<}^{O}_{N.C_6H_4.N(CH_3)_2} + 2H_2O.$$

Die Indoaniline unterscheiden sich von den Indophenolen durch ihre Unfähigkeit mit Alkalien Salze zu bilden, und stellen schwache Basen dar. Gegen Alkalien sind sie ziemlich beständig. Durch Säuren werden sie in Chinone und Dimethyl-p-phenylendiamin gespalten. Sie besitzen eine intensiv blaue Farbe und dienen als Druckfarben zum Ersatz von Indigo. Durch Reductionsmittel werden sie unter Aufnahme von 2H entfärbt und in Dimethylamido-oxydiphenylamine, wie $NH{<}^{C_6H_4.OH}_{C_6H_4.N(CH_3)_2}$ (S. 568) übergeführt. Sie stehen daher in naher Beziehung zu dem blauen Farbstoffe der Reihe des Phenylenblaus und zu den Safraninen (s. S. 607) (v. Ber. **16**, 2855).

Alkohole.

Durch Eintritt von Hydroxylen in die Seitenketten der homologen Benzole (v. S. 521) deriviren die *wahren* (den Phenolen isomeren) *Alkohole* der Benzolreihe, welche denen der Fettreihe ganz analog sind. Durch Oxydation gehen sie in Aldehyde (oder Ketone) und Säuren über:

$C_6H_5.CH_2.OH$	$C_6H_5.CHO$	$C_6H_5.CO_2H$
Benzylalkohol	Benzaldehyd	Benzoësäure.

Die Bildungsweisen der Alkohole sind denen der Fettreihe ganz ähnlich. Sie entstehen:

1) Aus den substituirten Kohlenwasserstoffen, wie Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, durch Ueberführung derselben in die Säureester und Verseifen der letzteren mittelst Alkalien, oder durch Kochen der Chloride mit Wasser und Bleioxyd (v. S. 106) oder mit Sodalösung:

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5.CH_2Cl} + H_2O = \underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5.CH_2.OH} + HCl$$

2) Aus den Aldehyden und Ketonen durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (v. S. 107) oder durch Erhitzen oder Stehenlassen der Aldehyde mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge, wobei zugleich Säuren gebildet werden:

$$2C_6H_5.CHO + KOH = C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_5.CO_2K.$$

Wie bei den Fettalkoholen, unterscheidet man unter ihnen primäre, secundäre und tertiäre Alkohole.

Benzylalkohol $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2.OH$ findet sich als Zimmtsäure- und Benzoësäure-benzylester im Peru- und Tolubalsam und im Storax und kann aus dem Benzaldehyd (Bittermandelöl) durch Einwirkung von Natriumamalgam oder wässeriger Kalilauge (Ber. **14**, 2394), ferner aus Benzylchlorid durch Kochen mit Sodalösung gewonnen werden. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, von schwach aromatischem Geruch, die bei 206° siedet; sp. Gew. 1,062 bei 0°. In Wasser ist er schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Durch Oxydation bildet er Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder HBr-Säure wird die OH-Gruppe durch Halogene ersetzt. Bei der Destillation mit conc. Kalilauge entstehen Benzoësäure und Toluol:

$$3C_7H_8O + KOH = C_7H_5KO_2 + 2C_7H_8 + 2H_2O.$$

Die *Ester* des Benzylalkohols entstehen aus dem Alkohol durch Einwirkung der Säurechloride, oder aus Benzylchlorid durch

Kochen mit Salzen organischer Säuren. Der Essigsäure-ester $C_7H_7O.C_2H_3O$ ist flüssig und siedet bei 206°. Der Oxalsäureester $C_2O_4(C_7H_7)_2$ bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei 80°.

Die *Alkoholaether* werden aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Natriumalkoholaten erhalten. Der Methylaether $C_7H_7O.CH_3$ siedet bei 168°; der Aethylaether bei 185°.

Der Dibenzylaether $(C_6H_5.CH_2)_2O$ entsteht durch Erhitzen des Alkohols mit Borsäureanhydrid, und von Benzylchlorid mit Wasser auf 190°; ein gegen 310° siedendes Oel.

Der Benzylphenylaether $C_6H_5.CH_2.O.C_6H_5$ wird durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Phenolkalium $C_6H_5.OK$ erhalten; schmilzt bei 39° und siedet bei 287°.

Substituirte Benzylalkohole sind aus substituirten Benzylchloriden, wie $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak oder mittelst der Essigsäureester gewonnen worden. Der **Para-chlorbenzylalkohol** $C_6H_4Cl.CH_2.OH$ bildet lange Nadeln, schmilzt bei 66° und siedet unzersetzt.

o-Nitrobenzylalkohol $C_6H_4(NO_2).CH_2.OH$ entsteht aus o-Nitrobenzaldehyd (rohem) durch Schütteln mit conc. Natronlauge und krystallisirt in hellgelben Nadeln, die bei 74° schmelzen. **m-Nitrobenzalkohol**, aus m-Nitrobenzaldehyd, bildet ein dickes gelbes Oel; sein Chlorid schmilzt bei 46°.

p-Nitrobenzylalkohol entsteht aus Nitrobenzylchlorid und aus Nitrobenzylessigester und schmilzt bei 93°.

o-Amidobenzalkohol $C_6H_4(NH_2).CH_2.OH$ entsteht durch Reduction von Anthranil und o-Nitrobenzylalkohol mit Zinkstaub und Salzsäure. Es krystallisirt in weissen Nadeln, riecht anilinartig und schmilzt bei 82° (Ber. 15, 2109).

Benzylsulfhydrat $C_6H_5.CH_2.SH$, Benzylmercaptan, wird durch Einwirkung von alkoholischem KSH auf Benzylchlorid erhalten. Eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 194° siedet; sp. Gew. 1,058 bei 20°. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Salze der Schwermetalle Mercaptide gefällt. An der Luft oxydirt sich Benzylmercaptan zu **Benzyldisulfid** $(C_7H_7)_2S_2$, das aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 66° schmelzen. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Benzylsulfhydrat verwandelt.

Benzylsulfid $(C_6H_5.CH_2)_2S$ entsteht durch Einwirkung von K_2S auf Benzylchlorid in alkoholischer Lösung. Farblose Nadeln, die bei 49° schmelzen. Salpetersäure oxydirt es zu dem Oxysulfid $(C_6H_5.CH_2)_2SO$, einem in heissem Wasser löslichen Körper, der bei 130° schmilzt. Das Sulfon $(C_6H_5.CH_2)_2SO_2$ schmilzt bei 150°.

Beim Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumsulfit entsteht das Kaliumsalz der Benzylsulfosäure $C_6H_5.CH_2.SO_3K + H_2O$. Die freie Säure bildet eine zerfliessliche Krystallmasse; sie ist isomer mit Toluolsulfosäure.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entstehen Mono-, Di- und Tribenzylamin, die man mittelst der HCl-Salze trennt. **Benzylamin** $C_6H_5.CH_2.NH_2$ (Benzamin) entsteht auch aus Benzonitril durch Zink und Salzsäure, und bildet eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 183⁰ siedet. Giebt mit CO_2 ein krystallinisches Salz. **Dibenzylamin** $(C_7H_7)_2NH$ ist flüssig und in Wasser unlöslich. **Tribenzylamin** $(C_7H_7)_3N$ bildet grosse Blättchen, die bei 91⁰ schmelzen und gegen 300⁰ unzersetzt destilliren. Sein HCl-Salz ist in Wasser unlöslich.

Substituirte Benzylamine sind aus substituirten Benzylchloriden erhalten worden.

Alkohole $C_8H_{10}O$. 5 Isomere.

Tolylalkohole $C_6H_4(CH_3).CH_2.OH$. Die *Ortho*verbindung (1, 2), aus Orthotoluylaldehyd mit Natriumamalgam erhalten, schmilzt bei 54⁰ und siedet bei 210⁰. Der *Para*körper, aus Paratoluylaldehyd mit Kali erhalten, schmilzt bei 59⁰ und siedet bei 217⁰.

Phenylaethylalkohol $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$, α-Tolylalkohol, aus α-Toluylaldehyd entstehend, bildet eine bei 212⁰ siedende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,033 bei 20⁰ und giebt bei gemässigter Oxydation α-Toluylsäure. Sein Essigsäureester siedet bei 224⁰.

Phenylmethylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_3$, ein secundärer Alkohol, entsteht aus β-Bromaethylbenzol (S. 536) und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$; er bildet eine bei 203⁰ siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht er wieder in Acetophenon über. Sein Essigsäureester siedet gegen 214⁰ unter theilweiser Zersetzung in Essigsäure und Styrol.

Phenylpropylalkohol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$, Hydrozimmtalkohol, aus Zimmtalkohol entstehend, siedet bei 235⁰; sp. Gew. 1,008 bei 18⁰. Als Zimmtsäureester findet er sich im Storax. Das secundäre **Phenylaethylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_3$ entsteht aus Phenylaethylketon $C_6H_5.CO.C_2H_5$ und siedet bei 210⁰.

Cuminalkohol $C_6H_4\!\begin{array}{l}\diagup C_3H_7\\ \diagdown CH_2.OH\end{array}$ (1, 4), mit der Isopropylgruppe, aus Cuminaldehyd, siedet bei 243⁰. Beim Kochen mit Zinkstaub bildet er gew. Cymol $C_{10}H_{14}$; ebenso giebt das Chlorid $C_6H_4(C_3H_7).CH_2Cl$ mit Zink und Salzsäure gew. Cymol. Beim Kochen mit alkoh. Kali oder mit verdünnter Salpetersäure wird er zu Cuminsäure oxydirt. Isomer mit ihm ist das tertiäre **Benzyldimethylcarbinol** $\left.\begin{array}{r}C_6H_5.CH_2\\(CH_3)_2\end{array}\right\}C.OH$, durch Einwirkung von Zinkmethyl auf α-Toluylsäurechlorid $C_6H_5.CH_2.COCl$ entstehend. Lange Nadeln, die bei 20—22⁰ schmelzen und gegen 225⁰ sieden.

Sycocerylalkohol $C_{18}H_{30}O$ bildet bei 90⁰ schmelzende Krystalle.

Sein Essigester $C_{18}H_{29}.O.C_2H_3O$ findet sich im Harz von Ficus rubiginosa und bildet bei 119⁰ schmelzende Krystalle.

Zweiwerthige Alkohole.

Das zweiwerthige Benzylenglycol $C_6H_5.CH(OH)_2$, welches dem Methylenglycol entsprechen würde, ist nicht existenzfähig; wo es auftreten sollte, entsteht Benzaldehyd (vgl. S. 319). Seine Aetherderivate entstehen aus Benzylenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ durch Einwirkung von Natriumalkoholaten oder Salzen organischer Säuren. Der Dimethylaether $C_6H_5.CH(O.CH_3)_2$ siedet bei 205⁰; der Diaethylaether bei 217⁰. Der Essigsäureester $C_6H_5.CH(O.C_2H_3O)_2$ ist krystallinisch, schmilzt bei 43⁰ und siedet unter Zersetzung bei 220⁰.

Tolylenalkohol $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_2.OH\\ \diagdown CH_2.OH\end{smallmatrix}$ (1, 4) entsteht aus Tolylenbromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (erhalten durch Bromiren von Paraxylol beim Kochen); er ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 113⁰. Sein Diacetylester bildet bei 47⁰ schmelzende Blätter. Durch Oxydation giebt er Terephtalsäure. Isomer mit ihm ist der **Phtalylalkohol** $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ (1, 2), aus Phtalsäurechlorid $C_6H_4(CO.Cl)_2$ durch Einwirkung von Natriumamalgam und aus o-Xylylenbromid (S. 535) durch Kochen mit Sodalösung entstehend. Eine körnige Krystallmasse, die bei 56—72⁰ langsam schmilzt. Durch Kaliumpermanganat wird er zu Phtalsäure oxydirt; mit HJ-Säure und Phosphor auf 180⁰ erhitzt giebt er Orthoxylol.

Styrolenalkohol $C_6H_5.CH(OH).CH_2.OH$, Phenylglycol, aus Styroldibromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$, krystallisirt aus Benzin und Benzol in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 67—68⁰ und ist sublimirbar. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Durch verdünnte Salpetersäure wird er zu Benzoylcarbinol oxydirt.

Phenylmethylglycol $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_3$ existirt ähnlich dem Hydrobenzoïn in zwei Modificationen α und β. Dieselben entstehen aus dem Phenyldibrompropan $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ (aus Propylbenzol). Die α-Verbindung schmilzt bei 53⁰, die β-Verbindung bei 93⁰ (Ber. 17, 709).

Das **Benzoylcarbinol** $C_6H_5.CO.CH_2.OH$ (Acetophenonalkohol), ein Ketonalkohol, entsteht auch aus Acetophenonbromid $C_6H_5.CO.CH_2Br$ durch Umwandlung in den Essigsäureester und Verseifen mit Kaliumcarbonat (Ber. 16, 1290). Krystallisirt aus Wasser und Alkohol in grossen glänzenden Blättchen, die Krystallwasser enthalten und bei 73—74⁰ schmelzen; aus Aether krystallisirt es wasserfrei in glän-

zenden Tafeln und schmilzt bei 85—86°. Beim Destilliren zerfällt es unter Bildung von Bittermandelöl. Als Keton bildet das Benzoylcarbinol mit primären Alkalisulfiten krystallinische Verbindungen. Aehnlich dem Acetylcarbinol (S. 266) reducirt es schon in der Kälte ammoniak. Silberlösung (unter Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure) und alkalische Kupferlösung, wobei es zu Mandelsäure oxydirt wird (v. S. 267, Ber. **14**, 2100). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Benzoylcarbonsäure $C_6H_5.CO.CO_2H$. Mit CNH bildet es ein Cyanhydrin, das α-Phenylglycerinsäure giebt. Mit Hydroxylamin bildet es die Isonitrosoverbindung $C_6H_5.C(N.OH).CH_2.OH$, die gegen 70° schmilzt.

Der Essigester des Benzoylcarbinols $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_2H_3O$ bildet bei 49° schmelzende rhombische Tafeln, der Benzoylester schmilzt bei 117°; beide reduciren ammoniak. Silberlösung schon in der Kälte.

Gemischte Dihydroxylderivate, zugleich Alkohole und Phenole, sind Saligenin, Anisalkohol und Vanillinalkohol.

Saligenin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH_2.OH\end{matrix}\right.$, Orthooxybenzylalkohol, entsteht aus Salicylaldehyd (S. 672) mit Natriumamalgam, und durch Zersetzung des Glycosides *Salicin* durch verdünnte Säuren oder Fermente:

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Dextrose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das Saligenin bildet perlmutterglänzende Tafeln, löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 82° und sublimirt schon gegen 100°. Essigsaures Blei fällt die Lösung weiss; durch Eisenchlorid wird sie blau gefärbt. Durch Oxydation geht das Saligenin in Salicylsäure über; es gehört daher zur Orthoreihe.

Ein Glycosid des Saligenins, das Salicin $C_{13}H_{18}O_7$, findet sich in der Rinde und den Blättern der Weiden und einiger Pappelarten, und kann durch Wasser entzogen werden. Es bildet glänzende Krystalle, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 198° schmelzen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure wird es zu Helicin $3C_{13}H_{16}O_7 + 2H_2O$ oxydirt; kleine in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 175° schmelzen. Durch Natriumamalgam wird Helicin wieder zu Salicin reducirt. Durch Fermente, Alkalien und Säuren wird das Helicin in Salicylaldehyd

und Glycose zerlegt. Synthetisch ist das Helicin aus Salicylaldehyd und Acetochlorhydrose (S. 494) erhalten worden.

Das Glycosid Populin $C_{20}H_{22}O_8$, welches in einigen Pappelarten enthalten ist, ist das Benzoylderivat des Salicins $C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7$ und kann künstlich durch Einwirkung von Benzoylchlorid C_7H_5OCl oder von Benzoësäureanhydrid auf Salicin erhalten werden. Umgekehrt zerfällt es durch Kochen mit Kalkwasser in Salicin und Benzoësäure. Das Populin krystallisirt mit $2H_2O$ in kleinen Prismen, löst sich schwierig in Wasser und schmeckt süsslich.

Metaoxybenzalkohol $C_6H_4(OH).CH_2.OH$ (1, 3) entsteht aus Metaoxybenzoësäure mit Natriumamalgam, schmilzt bei 67^0 und siedet gegen 300^0. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Schmelzen mit KOH (nicht aber durch Chromsäure, vgl. S. 638) wird er zu Metaoxybenzoësäure oxydirt.

Paraoxybenzalkohol (1, 4) entsteht aus Paraoxybenzaldehyd mit Natriumamalgam und schmilzt bei 197^0. Sein Methylaether ist der sog.

Anisalkohol $C_6H_4(O.CH_3).CH_2.OH$ (1, 4), welcher aus Anisaldehyd durch alkoh. Kalilauge erhalten wird. Er ist in Wasser wenig löslich, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 25^0 und siedet bei 259^0. Durch Oxydation bildet er Anisaldehyd und Anissäure.

Vanillinalkohol $C_8H_{10}O_3$ und **Piperonylalkohol** $C_8H_8O_3$ entstehen aus ihren Aldehyden, dem Vanillin und dem Piperonal (S. 674) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung. Sie sind Derivate des Homopyrocatechins und Kreosols (S. 646) und stehen in nächster Beziehung zum Protocatechualdehyd; der Vanillinalkohol ist der Methylphenolaether, der Piperonylalkohol der Methylen-phenolaether des noch nicht erhaltenen Protocatechu-alkohols (vgl. Vanillin):

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3(1)\\ OH\,(3)\\ OH\,(4)\end{array}\right. \qquad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_2.OH\\ O.CH_3\\ OH\end{array}\right. \qquad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_2.OH\\ O\!\!>\!CH_2\\ O\end{array}\right. \qquad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COH\\ OH\\ OH\end{array}\right.$$

Homopyrocatechin — Vanillinalkohol — Piperonylalkohol — Protocatechualdehyd.

Der Vanillinalkohol krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 103—105^0 und ist in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Piperonylalkohol ist in Wasser schwer löslich, bildet lange Prismen und schmilzt bei 51^0.

Dreiwerthige Alkohole sind

β-Phenylglycerin (Stycerin) $C_9H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$. Es entsteht aus dem Bromid des Zimmtalkohols $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$ durch längeres Kochen mit Wasser und bildet eine gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

Mesitylenglycerin $C_6H_3(CH_2.OH)_3$ entsteht aus dem Tribrommesitylen $C_6H_3(CH_2Br)_3$ (bei 94° schmelzend) durch Kochen mit Wasser und Bleicarbonat und bildet eine dicke Flüssigkeit.

Aldehyde.

Die Aldehyde der Benzolreihe, charakterisirt durch die Aldehydgruppe CHO, sind ihren Bildungsweisen und Eigenschaften nach mit geringen Modificationen denen der Fettreihe ganz analog. Man unterscheidet unter ihnen die einwerthigen Aldehyde, wie

$C_6H_5.CHO$	$C_6H_5.CH_2.CHO$	$C_6H_4(CH_3).CHO$ etc.
Benzaldehyd	Phenylaethylaldehyd	Tolylaldehyd

und die zweiwerthigen oder Dialdehyde, wie Phtalaldehyd $C_6H_4(CHO)_2$. Ferner existiren Aldehyde von gemischter Function (s. S. 266), wie die Aldehyd-phenole oder Oxyaldehyde $C_6H_4(OH).CHO$, etc.

Man gewinnt die einwerthigen Aldehyde durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole oder durch Destillation der Calciumsalze der aromatischen Säuren mit ameisensaurem Kalk (v. S. 183). Aus den homologen Benzolen werden sie erhalten, indem man die Halogenverbindungen $C_6H_5.CHCl_2$ mit Wasser, namentlich bei Gegenwart von Basen (wie Natriumcarbonat, Kalk oder Bleioxyd) erhitzt, oder indem man die Monochlorderivate $C_6H_5.CH_2Cl$ mit Wasser bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (wie Bleinitrat) kocht.

Eine sehr bemerkenswerthe directe Umwandlung der homologen Benzole in Aldehyde findet bei der Einwirkung von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 und Wasser statt (Etard).

Die homologen Benzole verbinden sich hierbei (in CS_2-Lösung) zunächst mit 2 Mol. Chromylchlorid zu braunen pulverigen Doppelverbindungen, wie $C_6H_5.CH_3.(CrO_2Cl_2)_2$, welche beim Eintragen in Wasser, unter Abspaltung von Chromsäure und Chromchlorid, die Aldehyde bilden (v. Ber. 17, 1462 u. 1700). Diese Umwandlung erleiden alle alkylirten Benzole; so entsteht aus Toluol $C_6H_5.CH_3$ Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$, aus Aethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_3$ Phenylaethylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$, aus Propylbenzol Phenylpropylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$. Aus den Xylolen werden Tolylaldehyde $C_6H_4(CH_3).CHO$ gebildet. Aus Cymol entsteht Tolylpropylaldehyd $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CHO$.

Die Benzaldehyde sind meist flüssige, in Wasser schwer lösliche, aromatisch riechende Körper, und in ihrem Verhalten den Fettaldehyden sehr ähnlich. Sie reduciren ammoniak. Silberlösung unter Spiegelbildung, nicht aber alkalische Kupferoxydlösung (v. S. 185). Abweichend von den Fettaldehyden, werden sie durch alkoh. oder wässerige Alkalien meist sehr leicht in Alkohole und Säuren übergeführt (S. 656); es scheint, dass diese Reaction nur denjenigen Aldehyden eigen ist, welche die CHO-Gruppe direct mit dem Benzolkern gebunden enthalten. Ferner vereinigen sie sich nicht direct mit Ammoniak (s. S. 186), den Aminen und Hydrazinen, sondern bilden mit ihnen sogleich unter Wasseraustritt Verbindungen, in welchen aller Amidwasserstoff durch die Aldehydradicale ersetzt ist:

$$3C_6H_5.CHO + 2NH_3 = \underset{\text{Hydrobenzamid}}{(C_6H_5.CH)_3N_2} + 3H_2O$$

$$C_6H_5.CHO + H_2N.C_6H_5 = \underset{\text{Benzyliden-anilin.}}{C_6H_5.CH:N.C_6H_5.} + H_2O$$

Durch alkoh. Cyankalium werden die Benzaldehyde in Benzoïne (s. dieses) übergeführt. Ferner bilden die Benzaldehyde, gleich allen Benzolkörpern, leicht Substitutionsproducte (S. 667). Bemerkenswerth ist auch ihre Fähigkeit mit den verschiedenartigsten Körpern unter Austritt von Wasser Condensationsproducte zu bilden (v. S. 191).

So entstehen durch Condensation mit den Säuren, Aldehyden und Ketonen der Fettreihe ungesättigte Säuren, Aldehyde und Ketone, wie

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5.CH:CH.CO_2H} \quad \underset{\text{Zimmtaldehyd}}{C_6H_5.CH:CH.CHO} \quad \underset{\text{Benzylidenaceton.}}{C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3}$$

Hierbei findet zuweilen zunächst eine Aldolcondensation statt (v. S. 192) unter Bildung von Oxykörpern, wie $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$ Phenylmilchsäure, welche weiter Wasser abspalten. Eine solche Condensation erfolgt durch Einwirkung von HCl-Gas, Zinkchlorid, Schwefelsäure und Eisessig (Ber. **14**, 2460), oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Besonders bemerkenswerth ist die condensirende Wirkung (namentlich mit Aceton und Aethylaldehyd) von wässerigen Alkalien, wie verdünnte Natronlauge und Barytwasser (s. Ber. **14**, 2468 u. **15**, 2856).

Mit Malonsäure bilden die Benzaldehyde ungesättigte zweibasische Säuren, wie Benzalmalonsäure $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$, mit Acetessigester Acetylcarbonsäuren, wie Benzalacetessigsäure $C_6H_5.CH:C\begin{smallmatrix}\diagup CO.CH_3\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$ (s. Ann. **218**, 121 u. **223**, 137). Ferner condensiren

sich die Benzaldehyde mit Benzolen, Phenolen und Anilinen zu Derivaten des Triphenylmethans $(C_6H_5)_3CH$ (s. dieses).

Einwerthige Aldehyde.

1) **Benzaldehyd** $C_7H_6O = C_6H_5.CHO$, **Bittermandelöl**, kann durch Oxydation von Benzylalkohol und durch Destillation von benzoësaurem und ameisensaurem Kalk erhalten werden. Früher wurde es ausschliesslich aus seinem Glycoside dem Amygdalin (s. unten) gewonnen. Gegenwärtig wird es fabrikmässig aus Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck, oder aus Benzylchlorid durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat dargestellt. Es dient namentlich zur Darstellung von Benzoësäure, Zimmtsäure, von Malachitgrün und anderen Farbstoffen.

Das aus gechlorten Toluolen gewonnene Bittermandelöl ist stets chlorhaltig; zur Reinigung wird es zunächst in die Natriumbisulfitverbindung übergeführt und dann fractionirt. Das officinelle Bittermandelöl wird aus Amygdalin gewonnen; es enthält meist Blausäure, von der es durch Schütteln mit etwas Kalk und Eisenchlorürlösung befreit werden kann.

Das Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von charakteristischem Geruch, die bei 179° siedet; sp. Gew. 1,050 bei 15°. Löst sich in 30 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol und Aether. Es zeigt alle Reactionen der Aldehyde; durch Oxydation (schon an der Luft) bildet es Benzoësäure, durch Reduction (Natriumamalgam) entsteht Benzylalkohol (neben Hydrobenzoïn). Mit den Alkalisulfiten verbindet es sich zu krystallinischen Verbindungen. Mit CNH entsteht das Cyanhydrin $C_6H_5.CH(OH).CN$ (Mandelsäurenitril) (v. S. 186) — ein gelbes Oel, das in der Kälte erstarrt. Durch PCl_5 entsteht aus Benzaldehyd Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (S. 548). In rauchender Schwefelsäure löst sich Benzaldehyd zu einer krystallinischen Sulfosäure $C_6H_4(CHO).SO_3H$, die gut krystallisirende Salze bildet (Ber. 16, 150).

Ein Glycosid des Benzaldehyds, das Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$ findet sich in den bittern Mandeln und in verschiedenen Pflanzen, namentlich in den Fruchtkernen der Pomaceen und Amygdaleen und in Kirschlorbeerblättern. Zu seiner Gewinnung werden die vom fetten Oel abgepressten bittern Mandeln mit kochendem

Alkohol extrahirt, die Lösung eingedampft und mit Aether das fette Oel ausgezogen. Das Amygdalin krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden Blättchen, schmeckt bitter und löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol; aus Wasser krystallisirt es mit $3H_2O$ in Prismen. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, bildet es einen Heptaacetylaether. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Stehen mit Wasser und Emulsin, einem in den bittern Mandeln enthaltenen Ferment, wird das Amygdalin in Bittermandelöl, Dextrose und Blausäure zerlegt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + 2C_6H_{12}O_6 + CNH.$$

Kocht man Amygdalin mit Alkalien, so scheidet sich der Stickstoff als Ammoniak aus und es entsteht die Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13}$, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Mandelsäure und Glycose zerfällt.

Amidderivate des Benzaldehydes.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd oder auf Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (v. S. 663) entsteht

Tribenzylendiamin $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH)_3N_2$, **Hydrobenzamid** genannt, das aus Alkohol und Aether in rhomb. Octaëdern krystallisirt und bei 110° schmilzt. Es reagirt neutral und verbindet sich nicht mit Säuren, bildet aber als tertiäres Diamin mit Aethyljodid ein Diammoniumjodid $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5J)_2$, aus welchem mittelst Silberoxyd das Ammoniumoxyd $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2O$ entsteht, das mit 2 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet.

Beim Kochen mit Alkohol oder Säuren zerfällt das Hydrobenzamid in Bittermandelöl und Ammoniak. Beim Erhitzen auf 120° oder Kochen mit Kalilauge geht es in das isomere **Amarin** $C_{21}H_{18}N_2$ über, das aus Alkohol und Aether in Prismen krystallisirt und bei 113° schmilzt. Es reagirt (in alkoh. Lösung) alkalisch und bildet mit 1 Aeq. der Säuren in Wasser schwer lösliche Salze. Durch Destillation von Amarin oder Hydrobenzamid, oder durch Oxydation von Amarin mit CrO_3 (in Eisessig) entsteht das **Lophin** $C_{21}H_{16}N_2$, das auch aus Kyanphenin $(C_6H_5.CN)_3$ durch Einwirkung von nasc. Wasserstoff (unter NH_3-Abspaltung) gebildet wird (Ber. **15**, 1493). Es ist in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 275°. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze. Es zeigt in hohem Grade die Eigenschaft beim Schütteln mit alkoh. Kalilösung zu leuchten, wobei es in NH_3 und Benzoësäure gespalten wird (v. S. 185).

Die Constitution dieser Verbindungen entspricht wahrscheinlich den Formeln

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH{:}N\diagdown \\ C_6H_5.CH{:}N\diagup \end{matrix} CH.C_6H_5 \qquad \begin{matrix} C_6H_5.C.NH\diagdown \\ \Vert \\ C_6H_5.C.NH\diagup \end{matrix} CH.C_6H_5 \qquad \begin{matrix} C_6H_5.C.NH\diagdown \\ \Vert \\ C_6H_5.C.\ N\ \not\diagup \end{matrix} C.C_6H_5$$

Hydrobenzamid **Amarin** **Lophin.**

Darnach besitzt das Lophin eine den Glyoxalinen (S. 352) und den Anhydrobasen (S. 588) analoge Structur (Ber. **15**, 2410, 2333). Synthetisch entsteht das Lophin bei der Einwirkung von NH_3 auf die alkoh. Lösung von Benzil $\begin{array}{c}C_6H_5.CO\\ |\\ C_6H_5.CO\end{array}$ mit Benzaldehyd (Ber. **15**, 1493, 2412), in ähnlicher Weise wie aus Glyoxal mit Aldehyden die Glyoxalaethyline gebildet werden (s. S. 353). Mittelst p-Oxybenzaldehyd ist so ein Oxylophin $C_{21}H_{15}(OH)N_2$ erhalten worden, das durch Destillation mit Zinkstaub Lophin bildet. Mit Acetylchlorid bildet das Lophin, ähnlich den Glyoxalinen kein Acetylderivat. Das Amarin bildet beim Erhitzen mit Alkyljodiden Dialkylderivate; während Lophin nur Monoalkylderivate giebt, die sich mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden, wie $C_{21}H_{15}(CH_3)N_2.CH_3J$ vereinigen (v. Ber. **15**, 2333 u. **16**, 1272).

Mit Anilin vereinigt sich Benzaldehyd beim Erwärmen zu **Benzyliden-anilin** $C_6H_5.CH{:}N.C_6H_5$, das in gelben Nadeln krystallisirt und bei 42° schmilzt. Beim Erwärmen mit Säuren zerfällt es in Anilin und Benzaldehyd. Ebenso bildet Benzaldehyd mit p- und o-Toluidin **Benzylidentoluidine** $C_6H_5.CH{:}N.C_6H_4(CH_3)$; letzteres giebt mit Zinkstaub destillirt Methylphenanthridin (Ber. **15**, 2917).

Mit den Säureamiden, wie $C_2H_3O.NH_2$, vereinigt sich Benzylaldehyd nicht unter Eliminirung des ganzen Amidwasserstoffs (s. S. 663), sondern unter Bindung von zwei Molecülen der Säureamide.

Die durch Vereinigung von Benzaldehyd mit o-Phenylendiaminen entstehenden Aldehydinbasen sind S. 588 erwähnt worden.

Wie mit Anilinen vereinigen sich die Benzaldehyde auch mit den Phenylhydrazinen, wie $C_6H_5.NH.NH_2$. (auch in verdünnter wässeriger Lösung) zu krystallinischen Verbindungen (v. S. 188), welche zum Nachweis der Aldehyde dienen können (Ber. **17**, 574). **Benzyliden-phenylhydrazin** $C_6H_5.CH{:}N.NH.C_6H_5$ krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 152,5° und destillirt. Es reducirt die Fehling'sche Lösung und zerfällt beim Kochen mit Säuren in Benzaldehyd und Phenylhydrazin.

Mit Hydroxylamin bilden die Benzaldehyde Aldoxime (s. S. 188). **Benzaldoxim** $C_6H_5.CH{:}N(OH)$ ist ein farbloses Oel, das über 220° siedet. Durch Kochen mit Salzsäure wird es in $NH_2.OH$ und Benzaldehyd gespalten. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf sein Natriumsalz entstehen Alkylaether (Ber. **16**, 824).

Substitutionsproducte des Benzaldehydes.

Die halogen-substituirten Benzaldehyde sind aus den im Kern substituirten Benzylchloriden $C_6H_5.CH_2Cl$ und $C_6H_5.CHCl_2$ gewonnen worden. Sie entstehen auch aus den letzteren durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Jod, wobei die Parastellung ersetzt wird. Durch Einleiten von Chlor in siedenden Benzaldehyd ent-

steht dagegen Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$; Benzaldehyd verhält sich daher beim Chloriren analog dem Toluol (s. S. 542).

Nitrobenzaldehyde.

Beim Lösen von Benzaldehyd in Salpeterschwefelsäure oder in einem Gemenge von Schwefelsäure mit Salpeter (berechnete Menge) unter 30—35° entsteht hauptsächlich m-Nitrobenzaldehyd, das sich krystallinisch ausscheidet; das Oel (20—25%) besteht wesentlich aus o-Nitrobenzaldehyd, das indessen nicht rein abgeschieden werden kann (Ber. **14**, 2802). Der o-Nitrobenzaldehyd entsteht in reinem Zustande aus o-Nitrobenzaldoxim (s. unten) durch Oxydation mit Chromsäuremischung (Ber. **14**, 2334), ferner aus o-Nitrozimmtsäureester durch Einwirkung von Salpetersäure und Natriumnitrit (**14**, 2803). *Am leichtesten gewinnt man ihn aus o-Nitrozimmtsäure* durch Oxydation der alkalischen Lösung mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol (Ber. **17**, 121).

Orthonitrobenzaldehyd $C_6H_4(NO_2).CHO$ ist in Alkohol und Aether leicht, in Waser wenig löslich, aus dem er in langen gelblichen Nadeln krystallisirt. Schmilzt bei 46° und destillirt fast unzersetzt. Er besitzt einen eigenthümlichen, in der Wärme stechenden Geruch und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Durch $KMnO_4$ oder Chromsäure wird er zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt; mit conc. Natronlauge entstehen leicht o-Nitrobenzalkohol und o-Nitrobenzoësäure.

Mit Aceton condensirt sich der o-Nitrobenzaldehyd (unter der Einwirkung von sehr wenig Natronlauge oder Barytwasser, s. S. 663) zu o-Nitrophenyl-milchsäuremethylketon $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$, das durch mehr Natronlauge sogleich unter Abspaltung von Essigsäure Indigo bildet (Ber. **15**, 2856):

$$2C_{10}H_{11}NO_4 + 2H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_4O_2 + 4H_2O.$$

Ebenso condensirt sich o-Nitrobenzaldehyd mit Aethylaldehyd zu o-Nitrophenyl-milchsäurealdehyd $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$ und o-Nitrophenylzimmtaldehyd $C_6H_4(NO_2).CH{:}CH.CHO$ (vgl. S. 191), von denen ersteres mit Alkalien ebenfalls Indigo bildet.

Mit Hydroxylamin verbindet sich o-Nitrobenzaldehyd zu dem Aldoxim $C_6H_4(NO_2).CH(N.OH)$, das bei 95° schmilzt. Es entsteht auch aus der o-Nitro-p-amidophenylessigsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol, und wurde Nitrosomethyl-o-nitrobenzol genannt (s. Ber. 15, 3057). Durch Erhitzen mit Salzsäure wird es in NH_3 und o-Nitrobenzoësäure gespalten; durch Oxydation (Eisenchlorid) bildet es unter Abspaltung von Stickoxydul o-Nitrobenzaldehyd.

Metanitrobenzaldehyd $C_6H_4(NO_2).CHO$ (1, 3), durch Nitriren von Benzaldehyd entstehend (s. oben), krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln und schmilzt bei 58°. Durch Reduction bildet es m-Amidobenzaldehyd, durch Oxydation m-Nitrobenzoësäure; durch PCl_5 und Reduction entsteht Metatoluidin. Sein Aldoxim $C_6H_4(NO_2).CH(NOH)$ schmilzt bei 119° und ist identisch mit dem aus m-Nitro-p-Amidophenylessigsäure erhaltenen sog. Nitrosomethyl-m-nitrobenzol (s. oben u. Ber, **15**, 838 u. 3060). Durch Eisenchlorid wird es in N_2O u. m-Nitrobenzaldehyd zerlegt (Ber. **15**, 2004).

Paranitrobenzaldehyd $C_6H_4(NO_2).CHO$ (1, 4) entsteht aus p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat, und aus p-Nitrobenzalchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$ durch Einwirkung von Schwefelsäure (Ber. **16**, 2539); ferner durch Oxydation von p-Nitrozimmtsäure mit Schwefelsäure und Salpeter (Ber. **16**, 2714). Es krystallisirt aus Wasser in dünnen Prismen und schmilzt bei 106°. Sein Aldoxim $C_6H_4(NO_2).CH(N.OH)$ schmilzt bei 128° und zersetzt sich beim Erwärmen mit Säuren in $NH_2.OH$ und p-Nitrobenzaldehyd (Ber. **16**, 2003).

Amidobenzaldehyde.

Dieselben entstehen durch Reduction der Nitrobenzaldehyde.

Orthoamidobenzaldehyd $C_6H_4(NH_2).CHO$ (1, 2) wird am Besten aus Orthonitrobenzaldehyd durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak gewonnen (Ber. **17**, 456). Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in silberglänzenden Blättchen, die bei 40° zu einem gelblichen Oel schmelzen. Es besitzt einen intensiven, an Indigoküpe erinnernden Geruch und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Reducirt ammoniak. Silberlösung. Durch salpetrige Säure wird er in Salicylaldehyd übergeführt. Sein Aldoxim $C_6H_4(NH_2).CH(N.OH)$ entsteht durch Reduction von o-Nitrobenzaldoxim mit Schwefelammonium, schmilzt bei 133° und zerfällt durch Oxydation mit Eisenchlorid in N_2O und Orthoamidobenzaldehyd (Ber. **15**, 2004).

Aehnlich dem Benzaldehyd bildet der Orthoamidobenzaldehyd mit Aldehyden, Ketonen und Säuren der Fettreihe (s. S. 663) Condensationsproducte, die durch Abspaltung von Wasser (und innere Condensation) in Chinolinderivate übergehen können (v. Ber. **16**, 1833):

$$\underset{\alpha\text{-Amidozimmtaldehyd}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{:}CH.CHO\\ \diagdown NH_2\end{matrix}} = \underset{\text{Chinolin.}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{:}CH\diagdown\\ \diagdown N\quad\;\; \diagup\!\!\diagup\end{matrix}CH} + H_2O$$

$$C_6H_4\left<{CH:CH.CO.CH_3 \atop NH_2}\right. = C_6H_4\left<{CH:CH \atop N}\right>C.CH_3 + H_2O.$$

o-Amidozimmts. Keton — α-Methylchinolin.

Durch Condensation mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht α-Oxychinolin (Carbostyril):

$$C_6H_4\left<{CH:CH.CO.OH \atop NH_2}\right. = C_6H_4\left<{CH:CH \atop N}\right>C.OH + H_2O.$$

o-Amidozimmtsäure — α-Oxychinolin.

Mit Malonsäure entsteht α - Oxychinolincarbonsäure (Ber. **17**, 456).

Metaamidobenzaldehyd $C_6H_4(NH_2).CHO$ (1, 3) ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Er entsteht durch Reduction von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinnchlorür oder Eisenvitriol und Ammoniak; ferner aus seinem Aldoxim durch Oxydation mit Eisenchlorid (Ber. **15**, 2044 u. **16**, 1997). Durch Diazotirung entsteht aus ihm m-Oxybenzaldehyd. Sein Aldoxim $C_6H_4(NH_2).CH(N.OH)$ entsteht auch durch Reduction von m-Nitrobenzaldoxim mit Eisenvitriol und Ammoniak und schmilzt bei 88°.

Paraamidobenzaldehyd $C_6H_4(NH_2).CHO$ (1, 4) entsteht aus seinem Aldoxim durch Einwirkung von Säuren. Er krystallisirt aus Wasser in Blättchen, schmilzt bei 71° und ist wenig beständig. Sein Aldoxim $C_6H_4(NH_2).CH(N.OH)$ entsteht durch Reduction von p-Nitrobenzaldoxim und schmilzt bei 124—129° (Ber. **16**, 2001).

---

2) **Toluylaldehyde** $C_6H_4(CH_3).CHO$.

Dieselben können leicht aus den 3 Xylolen $C_6H_4(CH_3)_2$ durch Einwirkung von CrO_2Cl_2 und Wasser (s. S. 662) gewonnen werden (Ber. **17**, 1464). Die Ortho- und Meta - verbindung riechen nach Bittermandelöl.

o-*Toluylaldehyd* entsteht auch aus o-Xylylchlorid $C_6H_4(CH_3).CH_2Cl$, siedet bei 200° und oxydirt sich leicht an der Luft zu o-Toluylsäure.

m-*Toluylaldehyd,* auch aus m-Xylylchlorid erhalten, siedet bei 199° und oxydirt sich leicht an der Luft zu m-Toluylsäure. Durch Nitriren entsteht aus ihm ein Orthonitroaldehyd, das analog dem o-Nitrobenzaldehyd (S. 667) mit Aceton und Natronlauge Methylindigo bildet (Ber. **16**, 817, **17**, 1473).

p-*Toluylaldehyd* ist auch durch Destillation von paratoluylsaurem und ameisensaurem Kalk erhalten worden, riecht pfefferartig, siedet bei 204° und oxydirt sich leicht zu p-Toluylsäure.

Der sog. **α-Toluylaldehyd** $C_6H_5.CH_2.CHO$, **Phenylacetaldehyd**, entsteht aus Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ durch Einwirkung von Chromylchlorid und Wasser; ferner durch Destillation von α-toluylsaurem und ameisensaurem Kalk, durch Erhitzen von β-Phenylmilchsäure

oder Phenyloxyacrylsäure mit verdünnter Schwefelsäure, von sog. Phenyl-α-chlormilchsäure mit Natronlauge (Ber. **16**, 1286) oder von Phenyl-α-brommilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO_2H$ mit Sodalösung (Ann. **219**, 179); ferner von α-Bromstyrol mit Wasser. Er bildet ein bei 206° siedendes Oel und giebt durch Oxydation mit Salpetersäure Benzoësäure. Durch PCl_5 entsteht aus ihm α-Dichloraethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$ (S. 537). Durch Nitrirung entsteht aus Phenylacetaldehyd ein Nitroproduct, das durch Reduction und Erhitzen mit Zinkstaub Indol C_8H_7N bildet (Ber. **17**, 984). Durch Einwirkung von Chloral und $AlCl_3$ auf Benzol ist der **Phenyldichloracetaldehyd** $C_6H_5.CCl_2.CHO$ erhalten worden der Fehling'sche und Silbernitrat-lösung reducirt und sich leicht zu der Säure $C_6H_5.CCl_2.CO_2H$ oxydirt (Ber. **17**, Ref. 229).

3) **Phenylpropylaldehyd** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$, Hydrozimmtsäurealdehyd, entsteht aus Propylbenzol mittelst Chromylchlorid und siedet bei 208°.

4) Aldehyde $C_{10}H_{12}O$.

Der sog. **Cuminaldehyd** $C_6H_4(C_3H_7).CHO$, **Cuminol**, stellt den Isopropyl-benzaldehyd der Parareihe dar. Er findet sich zugleich mit Cymol $C_{10}H_{14}$ im Römischkümmelöl (Cuminöl) und im Cicutaöl. Zu seiner Abscheidung schüttelt man das über 190° siedende Oel mit Natriumbisulfitlösung, presst die ausgeschiedene Krystallmasse ab und zerlegt sie durch Destillation mit Sodalösung. Das Cuminol bildet ein aromatisch riechendes Oel, vom sp. Gew. 0,973 bei 13°, das bei 235° siedet. Durch verdünnte Salpetersäure wird es zu gew. Cuminsäure, durch Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt; mit alkoh. Kali entstehen gew. Cuminsäure und Cuminalkohol. Mit Zinkstaub destillirt bildet es unter Umlagerung der Isopropylgruppe gew. Cymol.

Das durch Nitriren entstehende Nitrocuminol $C_6H_3(NO_2)(C_3H_7).CHO$, bei 54° schmelzend, giebt durch Einwirkung von PCl_5, Reduction etc. Thymol (s. S. 639).

p-Methylphenyl-propylaldehyd $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CHO$ entsteht aus gew. Cymol mittelst Chromylchlorid. Es stellt ein bei 220° siedendes Oel dar und wird durch verdünnte Salpetersäure zu Paratoluylsäure $C_6H_4(CH_3).CO_2H$ oxydirt (Ber. **17**, 1931).

Ein *zweiwerthiger* Aldehyd ist der **Paraphtalylaldehyd** $C_6H_4(CHO)_2$ (1, 4), welcher dem Tolylenalkohol (S. 659) entspricht. Er entsteht aus Tolylenchlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ durch Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat. In Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 115° [illegible]en; durch Oxydation bildet er Terephtalsäure.

Der aus o-Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ vermeintlich erhaltene Orthophtalylaldehyd stellt das Phtalid (s. dieses) dar.

Aldehydphenole oder Oxyaldehyde.

Die Oxyaldehyde, mit dem Hydroxyl im Benzolkern, können aus den Oxyalkoholen (S. 660) durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten werden. Eine wichtige synthetische Bildungsweise derselben, durch directe Einführung der Aldehydgruppe, besteht in der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole (Reaction von Reimer):

$$C_6H_5.OH + CHCl_3 + 4KOH = C_6H_4{<}^{OK}_{CHO} + 3KCl + 3H_2O.$$

In gleicher Weise reagiren alle Oxyderivate des Benzols (auch die Oxysäuren) und sind so zahlreiche Oxyaldehyde erhalten worden.

Zur Ausführung dieser Reaction löst man das Phenol mit Kali- oder Natronhydrat in $1^1/_2$—2 Th. Wasser und fügt allmählich, indem man auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erwärmt, das Chloroform hinzu. An Stelle des letzteren kann man auch Chloral anwenden. Das überschüssige Chloroform wird dann abdestillirt, der Rückstand mit Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt und der ausgeschiedene Aldehyd eventuell mit Aether extrahirt. Zugleich entstehen hierbei Orthoameisensäurephenylaether (S. 624).

Die Reaction verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass durch Einwirkung des Alkalis auf Chloroform zunächst Ameisensäure entsteht: $CHCl_3 + 4KOH = CHO.OK + 3KCl + 2H_2O$ (vgl. S. 214), welche bei ihrer Bildung auf das Phenol einwirkt. In gleicher Weise entstehen bei Anwendung von CCl_4 Oxysäuren. Bei den Oxysäuren (Paraoxybenzoësäure) wird häufig bei dieser Reaction die in der Parastellung befindliche CO_2H-Gruppe durch die CHO-Gruppe verdrängt (s. Ber. **9**, 1268).

Die Oxyaldehyde sind in ihrem Verhalten den einwerthigen Benzaldehyden ganz analog. Sie reduciren ammoniak. Silberlösung, nicht aber die Fehling'sche Lösung. Durch Oxydationsmittel werden sie nur schwierig zu Oxysäuren oxydirt; am leichtesten geschieht das durch Schmelzen mit Aetzalkalien. Sie lösen sich gleich den Phenolen in Alkalien zu Salzen, wie $C_6H_4(CHO).ONa$, aus denen durch

Einwirkung von Alkyljodiden Alkylaether gebildet werden (v. S. 620). Mit Hydroxylamin bilden sie Aldoxime.

1) Oxybenzaldehyde $C_6H_4(OH).CHO$.

Orthooxybenzaldehyd (1, 2), **Salicylaldehyd**, früher auch salicylige oder spiroylige Säure genannt, findet sich im flüchtigen Oel der Spiräaarten. Er entsteht durch Oxydation von Saligenin und Salicin (S. 660). Am leichtesten gewinnt man ihn (neben Paraoxybenzaldehyd) durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenol (Ber. **10**, 213). Ein aromatisch riechendes Oel, das bei —20° erstarrt und bei 196° siedet; sp. Gew. 1,172 bei 15°. Mit Wasserdampf ist er leicht flüchtig. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Gleich allen Orthooxyaldehyden färbt er die Haut intensiv gelb. Durch Natriumamalgam geht er in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.OH\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$$

Saligenin — Salicylaldehyd — Salicylsäure.

In Kalilauge löst sich Salicylaldehyd zu der krystallinischen Verbindung $C_6H_4(OK)CHO$, aus welcher durch Einwirkung von Alkyljodiden Aether entstehen. Der Methylaether $C_6H_4(O.CH_3).CHO$ schmilzt bei 35°; siedet bei 238° und der Aethylaether siedet bei 248°. Das Salicylaldoxim $C_6H_4(OH).CH(N.OH)$ schmilzt bei 57°.

Metaoxybenzaldehyd (1, 3) entsteht neben dem Alkohol durch Reduction von m-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam, ferner aus m-Nitrobenzaldehyd durch Reduction und Diazotirung (Ber. **15**, 2044). Er krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, schmilzt bei 104° und siedet gegen 240°. Durch Nitriren entstehen aus ihm 2 Mononitrokörper α und β (der sog. γ-Körper ist ein Gemenge von α und β), die bei 128° und 166° schmelzen und deren Methylaether $C_6H_3(NO_2)(CHO)(O.CH_3)$ bei 107° resp. 83° schmelzen. Der α-Methylaether (in welchem die Nitrogruppe in der Parastellung sich befindet), giebt durch Ersetzung von NO_2 durch OH Vanillin; der β-Methylaether (mit der Nitrogruppe in der Orthostellung) giebt ähnlich dem o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton und Kalilauge einen Indigo-ähnlichen Farbstoff (Ber. **15**, 2052 und 3056, **17**, 1381).

Paraoxybenzaldehyd entsteht aus Phenol neben Salicylaldehyd; ferner durch Reduction von Paraoxybenzoësäure und durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Salzsäure auf 200°. In heissem Wasser

ziemlich leicht löslich, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 116° und sublimirt. Wird durch Eisenchlorid wie Phenol gefärbt. Mit KOH geschmolzen bildet er Paraoxybenzoësäure. Sein Aldoxim schmilzt bei 65°. Sein Methylaether ist der sog.

Anisaldehyd $C_6H_4(O.CH_3).CHO$, welcher aus verschiedenen aetherischen Oelen (Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuremischung erhalten wird; aus der krystallinischen Verbindung mit Natriumbisulfit wird er durch Sodalösung abgeschieden. Er bildet ein farbloses Oel, vom sp. Gew. 1,123 bei 15° und siedet bei 248°.

Die in den Oelen enthaltene Substanz, welche durch Oxydation den Anisaldehyd bildet, ist das Anethol $C_{10}H_{12}O$, der Methylaether des sog. Anols. Beim Abkühlen der Oele (Anisöl, Fenchelöl) krystallisirt das Anethol in weissen, glänzenden Schuppen aus, die bei 21° schmelzen und bei 232° sieden. Synthetisch ist das Anethol aus Methylparaoxyphenylcrotonsäure erhalten worden (Ber. **10**, 1604). Mit Chromsäure oxydirt, zerfällt es in Essigsäure und Anissäure. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird die Methylgruppe abgespalten und die Masse verharzt. Mit Kalihydrat geschmolzen geht Anethol in das sogenannte Anol $C_6H_4(OH).CH:CH.CH_3$ über. Letzteres bildet glänzende Blättchen, die bei 92° schmelzen und beim Destilliren sich zersetzen.

2) Dioxybenzaldehyde $C_7H_6O_3 = C_6H_3(OH)_2.CHO$.

Von den 6 möglichen Isomeren sind 3 aus den Dioxybenzolen $C_6H_4(OH)_2$ mittelst der Chloroformreaction dargestellt worden; ebenso sind aus den 3 Monomethyldioxybenzolen 6 Methyldioxybenzaldehyde $C_6H_3(O.CH_3)(OH).CHO$ erhalten worden (Ber. **14**, 2024). Zugleich entstehen in verdünnten Lösungen bei Anwendung von viel CCl_3H und KOH auch Dialdehyde.

β-Resorcylaldehyd $C_6H_3(OH)(OH).CHO$ (1, 3, 4), aus Resorcin, schmilzt bei 135° und giebt mit Essigsäureanhydrid (nach Perkin) Umbelliferon. **Gentisinaldehyd** $C_6H_3(OH)(OH).CHO$ (1, 4, CHO) aus Hydrochinon schmilzt bei 99° und giebt durch Oxydation Gentisinsäure.

Protocatechualdehyd $C_6H_3(OH)(OH).CHO$ (1, 3, 4_CO_2 in 1), die Stammsubstanz des Vanillins und Piperonals, zuerst aus Piperonal erhalten, entsteht synthetisch aus Pyrocatechin mittelst der Chloroformreaction (Ber. 14, 2015); ferner aus seinen Aethern, dem Vanillin, Isovanillin und Piperonal, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°, und aus Opian-

säure. Er ist in Wasser sehr leicht löslich, bildet glänzende Krystalle (aus Toluol) und schmilzt bei 150°. Reducirt ammoniak. Silberlösung mit Spiegelbildung und verbindet sich mit Alkalibisulfiten. In wässeriger Lösung wird er durch Eisenchlorid tief *grün* gefärbt (v. S. 641).

Der Protocatechualdehyd ist ein Derivat des Homopyrocatechins (S. 646), seine Säure ist die Protocatechusäure (s. diese). Von seinen Aethern sind von Bedeutung Vanillin, Isovanillin und Piperonal:

$$C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ O.CH_3 & (3)\\ OH & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ OH & (3)\\ O.CH_3 & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ O\diagdown & (3)\\ \quad CH_2 & \\ O\diagup & (4)\end{cases}$$

Vanillin — Isovanillin — Piperonal.

Im Protocatechualdehyd finden sich die 2 Hydroxyle in der Orthostellung, die Gruppe CHO aber zu einem Hydroxyl in der Parastellung (vgl. Protocatechusäure). Ueber die Stellung der Methylgruppe im Vanillin s. Ber. **9**, 1283 u. **11**, **125**; es steht in naher Beziehung zum Kreosol (S. **646**).

Das **Vanillin** $C_8H_8O_3$, Methylprotocatechualdehyd, ist der wirksame und riechende Bestandtheil der Vanilleschoten (gegen 2%). Künstlich ist es zuerst aus dem Glycoside Coniferin durch Oxydation mit Chromsäurelösung erhalten worden (Tiemann) — ein Verfahren, das zur technischen Gewinnung von Vanillin Anwendung findet. Synthetisch entsteht es, neben einem isomeren Aldehyde, durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Guajacol (Ber. **14**, 2021); ferner aus dem Methylaether des α-Nitro-metaoxybenzaldehyds (S. 672) und durch Oxydation von Eugenol aus Nelkenöl.

Das Glycosid Coniferin $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ findet sich im Cambialsafte der Coniferen und bildet glänzende Nadeln; es verwittert an der Luft und schmilzt bei 185°. Mit Phenol und Salzsäure befeuchtet wird es dunkelblau gefärbt. Durch Kochen mit Säuren oder Einwirkung von Emulsin wird es in Glycose und Coniferylalkohol $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_3\begin{pmatrix}O.CH_3\\ OH\end{pmatrix}.C_3H_4.OH$ gespalten; letzterer schmilzt bei 75° und giebt mit Chromsäurelösung oxydirt Vanillin (neben Homovanillin).

Das Vanillin krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 80—81° und sublimirt. Als Phenol bildet es mit 1 Aeq.

der Basen Salze; als Aldehyd verbindet es sich mit primären Alkalisulfiten. Mit Salzsäure auf 180^0 erhitzt zerfällt es in CH_3Cl und Protocatechualdehyd. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht (durch Oxydation der Aldehydgruppe und Abspaltung von Methyl) Protocatechusäure. Durch nascirenden Wasserstoff geht das Vanillin in Vanillinalkohol (S. 661), durch energische Oxydation in Vanillinsäure über.

Das dem Vanillin isomere Isovanillin (s. oben) ist durch Oxydation von Hesperitinsäure und aus Opiansäuremethylester durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten worden.

Dimethylprotocatechualdehyd $C_6H_3(O.CH_3)_2.CHO$, Methylvanillin, aus Vanillin durch Einwirkung von Methyljodid und Kalilauge erhalten, ist in Wasser schwer löslich, schmilzt gegen 20^0 und siedet bei 285^0. Giebt durch Oxydation Dimethylprotocatechusäure.

Das **Piperonal** $C_8H_6O_3$, durch Oxydation von Piperinsäure (s. diese) erhalten, stellt den Methylenaether des Protocatechualdehydes dar (s. S. 674). In Wasser schwer lösliche, glänzende Krystalle, die bei 37^0 schmelzen und bei 263^0 sieden. Als Aldehyd verbindet es sich mit primären Alkalisulfiten. Durch Oxydation entsteht die entsprechende Piperonylsäure, durch Reduction der Piperonylalkohol (S. 661).

Durch PCl_5 entsteht das Chlorid $C_6H_3(O_2:CCl_2).CHCl_2$, welches beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung der CCl_2-Gruppe Protocatechualdehyd bildet.

Ketone.

Diejenigen Ketone, in denen zwei Benzolkerne durch die Ketongruppe CO verbunden sind, wie Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$, werden in Späterem abgehandelt werden, — während hier nur die sog. gemischten Ketone, welche eine Benzolgruppe und eine Alkylgruppe enthalten, Stellung finden:

$C_6H_5.CO.CH_3$ Acetophenon.

Dieselben sind den Fettketonen ganz ähnlich und entstehen nach analogen Methoden, namentlich durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze einer aromatischen Säure und einer Fettsäure (vgl. S. 183). Ferner entstehen sie aus Phenylacetylenen durch Einwirkung von Schwefelsäure (verdünnt mit $^1/_2$ Vol. Wasser) (v. S. 72 u. 201):

$$C_6H_5.C\vdots CH + H_2O = C_6H_5.CO.CH_3;$$

aus den Benzolen durch Kochen mit Fettsäurechloriden und $AlCl_3$:

$$C_6H_6 + CH_3.COCl = C_6H_5.CO.CH_3 + HCl;$$

aus den Benzoylacetessigestern (v. S. 277) durch Spaltung beim Kochen mit Wasser oder Schwefelsäure (von 30 %) (Ber. 15, 2084):

$$C_6H_5.CO.CH\begin{matrix}\diagup CO.CH_3\\ \diagdown CO_2R\end{matrix} + 2H_2O$$
$$= C_6H_5.CO.CH_3 + CH_3.CO_2H + CO_2\ R.OH.$$

Zugleich entstehen hierbei als Zwischenproducte (in geringer Menge) Benzoylacetone (Diketone), wie $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$, welche in Alkalien löslich sind und durch CO_2 gefällt werden. In gleicher Weise verhalten sich die Nitrobenzoylacetessigester (Ber. **16**, 2239. Ann. **221**, 332). Ebenso entstehen aus Acetophenonbromid $C_6H_5.CO.CH_2Br$ mit Acetessigestern Körper, aus denen durch Spaltung Diketone vom Typus $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ gebildet werden (Ber. 17, 68 u. 913), welche sich in Alkalien nicht lösen.

Die Benzolketone bilden in Wasser unlösliche Oele, die unzersetzt sieden; nur das Phenylmethylketon ist fest. Mit Ausnahme des Benzylmethylketons verbinden sie sich nicht mit Alkalibisulfiten. Durch nasc. Wasserstoff gehen sie in secundäre Alkohole über, welche durch Oxydation wieder die Ketone bilden. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung zerfallen die Ketône $C_6H_5.COR$ in Benzoësäure und das Alkyl, welches weiter oxydirt wird (s. S. 200). Mit Hydroxylamin bilden alle Ketone Acetoxime, ebenso verbinden sie sich mit Phenylhydrazin (v. S. 200).

Phenylmethylketon $C_6H_5.CO.CH_3$, Acetophenon, entsteht auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$, und wird durch Destillation von benzoësaurem (100 Th.) mit essigsaurem Kalk (56 Th.) erhalten.

Am leichtesten gewinnt man es durch Kochen von Benzol (10 Th.) mit Acetylchlorid (1 Th.) und $AlCl_3$ (2 Th.). Es krystallisirt in grossen Blättern, schmilzt bei 20,5° und siedet bei 200°. Mit nasc. Wasserstoff bildet es Phenylaethylalkohol (S. 658); mit Chromsäuremischung oxydirt zerfällt es in CO_2 und Benzoësäure. Sein Acetoxim $C_6H_5.C(N.OH).CH_3$ schmilzt bei 59; die Phenylhydrazinverbindung $C_6H_5(CH_3)C:N.NH.C_6H_5$ bei 105°. Mit PCl_5

entsteht aus Acetophenon β-Dichloraethylbenzol (S. 537); mit CNH und Salzsäure bildet es Atrolactinsäure.

Durch Chloriren von siedendem Acetophenon entsteht das Chlorid $C_6H_5.CO.CH_2Cl$, sog. **Acetophenonchlorid**, das bei 59° schmilzt und bei 245° siedet. Das Bromid $C_6H_5.CO.CH_2Br$, **Acetophenonbromid**, entsteht durch Bromiren von Acetophenon (100 Gr. mit 500 Gr. Eisessig und 134 Gr. Brom, Ber. **15**, 2464). Es bildet grosse rhombische Prismen und schmilzt bei 50°; seine Dämpfe reizen stark zu Thränen. Mit Natriumacetat entsteht der Essigsäureester, der durch Verseifen Benzoylcarbinol (S. 659) giebt. Mit Hydroxylamin entsteht der Körper $C_6H_5.C(N.OH).CH_2.HN.OH$, der bei 163° schmilzt; aus Acetophenondibromid $C_6H_5.CO.CHBr_2$ entsteht das Phenylglyoxim $C_6H_5.C(N.OH).CH(N.OH)$ (s. S. 203), das bei 152° schmilzt (Ber. **16**, 2186).

Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid oder Bromid entsteht das sog. Isoindol $C_{16}H_{14}N_2$ (Ber. **16**, 342).

Nitro-acetophenone $C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$.

Durch Lösen von Acetophenon in rauchender Salpetersäure entsteht in der Kälte hauptsächlich der Metakörper (ähnlich wie aus Benzaldehyd), neben einem isomeren Oele. Man gewinnt alle drei Isomere aus den 3 Nitrobenzoylacetessigestern, erhalten durch Einwirkung der Nitrobenzoylchloride $C_6H_4(NO_2).COCl$ auf Acetessigester (s. S. 676).

o-**Nitroacetophenon** bildet ein gelbliches Oel, von eigenthümlichem Geruch, das in der Kälte nicht erstarrt. Mit Brom bildet es ein Mono- und Dibromid, aus welchem durch Schwefelammonium Indigo entsteht (Ann. **221**, 330). m-**Nitroacetophenon** krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 93°, ist mit Wasserdampf flüchtig und wird durch Chamäleon zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt. p-**Nitroacetophenon** ist auch aus p-Nitrophenylpropiolsäure $C_6H_4(NO_2).C{:}C.CO_2H$ durch Erwärmen mit Schwefelsäure erhalten worden; es spaltet sich zunächst CO_2 ab und das entstandene Nitrophenylacetylen ($C_6H_4(NO_2).C{:}CH$ addirt Wasser (s. S. 675). Das p-Nitroacetophenon bildet gelbliche Prismen, schmilzt bei 80° und giebt mit PCl_5 p-Nitrochlorstyrol $C_6H_4(NO_2).CCl{:}CH_2$ (Ann. **212**, 159).

Amido-acetophenone $C_6H_4(NH_2).CO.CH_3$.

o-**Amidoacetophenon** (1, 2) entsteht: durch Reduction von o-Nitroacetophenon mit Zinn und Salzsäure, aus o-Amidophenylacetylen $C_6H_4(NH_2).C{:}CH$ durch Einwirkung von Schwefelsäure und aus o-Amidophenylpropiolsäure durch Kochen mit Wasser (Ber. **15**, 2153); ferner in geringer Menge durch Erhitzen von Acetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_3$ mit $ZnCl_2$ (Ber. **16**, 73). Es bildet ein dickes gelbliches Oel, das bei 242—352° siedet und besitzt einen charakteristischen süsslichen, lange haftenden Geruch. Sein HCl-Salz färbt in wässeriger Lösung einen Fichtenspan intensiv orange-

roth. Es ist sehr beständig und vermag kein inneres Condensationsproduct zu bilden. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt bildet es eine Acetylverbindung $C_6H_4(NH.C_2H_3O).CO.CH_3$, die Bromide giebt, welche mit Natronlauge und Luft geschüttelt Indigo bilden (Ber. 17, 963).

m-Amidoacetophenon, durch Reduction von m-Amidoacetophenon erhalten, bildet gelbe Krystalle und schmilzt bei 93⁰. p-**Amidoacetophenon** entsteht durch Reduction von p-Nitro, ferner durch Kochen von Anilin und Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (Ber. 17, 1613). Es krystallisirt in flachen Nadeln und schmilzt bei 106⁰.

Oxyacetophenone.

Dieselben entstehen durch Erhitzen von zwei- und dreiwerthigen Phenolen mit Eisessig und $ZnCl_2$ auf 156⁰ (Jour. pr. Chem. 23, 147, 546).

Resacetophenon $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_3$, aus Resorcin, schmilzt bei 142⁰ und ist auch aus β-Methylumbelliferon durch Schmelzen mit Kali erhalten worden. **Chinacetophenon** $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_3$, aus Hydrochinon, schmilzt bei 202⁰. **Gallacetophenon** $C_6H_2(OH)_3.CO.CH_3$, aus Pyrogallol, schmilzt bei 168⁰.

Phenylaethylketon $C_6H_5.CO.C_2H_5$, Propiophenon, entsteht durch Destillation von benzoësaurem und propionsaurem Kalk und durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$. Eine bei 208—210⁰ siedende Flüssigkeit. Geht durch nascirenden Wasserstoff in secundären Phenylpropylalkohol (S. 658) über; durch Chromsäure zerfällt es in Benzoësäure und Essigsäure.

Phenylpropylketon $C_6H_5.CO.C_3H_7$, aus benzoësaurem und buttersaurem Kalk, siedet bei 220—222⁰. Zerfällt durch Chromsäure in Benzoësäure und Propionsäure. Das isomere **Phenylisopropylketon** $C_6H_5.CO.C_3H_7$, aus benzoësaurem und isobuttersaurem Kalk, siedet gegen 215⁰ und zerfällt durch Chromsäure in Benzoësäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Benzylmethylketon $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$, Phenylaceton, entsteht durch Destillation von alphatoluylsaurem und essigsaurem Kalk und durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Alphatoluylsäurechlorid $C_6H_5.CH_2.COCl$. Siedet bei 214—216⁰, verbindet sich mit primärem Natriumsulfit und zerfällt durch Chromsäure in Benzoësäure und Essigsäure. Sein Nitroproduct giebt durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak, indem das zunächst gebildete Amidoderivat der Orthoreihe $C_6H_4(NH_2).CH_2.CO.CH_3$ Wasser abscheidet, Methylketol:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\NH_2\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}{>}C.CH_3$$

Methylketol.

Phenylaethyl-methylketon $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, Benzylaceton, entsteht aus hydrozimmtsaurem und essigsaurem Kalk, ferner aus

Benzylacetessigester (s. S. 277). Es siedet bei 235° und giebt bei der Reduction des Nitroproductes, durch Condensation des zunächst entstehenden Orthoamidoderivates Hydromethylchinolin $C_{10}H_{13}N$:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2{:}CH_2.CO.CH_3\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2.CH_2\\N\text{===}\end{cases}C.CH_3$$

Hydromethylchinolin.

Benzylaethylketon $C_6H_5.CH_2.CO.C_2H_5$, aus α-Toluylsäurechlorid mit Zinkaethyl, siedet bei 226° und wird durch Chromsäure zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

Diketone (vgl. S. 250).

Benzoylaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ (s. S. 676) schmilzt bei 58°, destillirt unzersetzt und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Es besitzt einen durchdringenden Geruch. Löst sich in Aetzalkalien und wird durch CO_2 wiedor ausgeschieden. Durch Eisenchlorid wird es intensiv roth gefärbt. **o-Nitrobenzoylaceton** $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO.CH_3$ schmilzt bei 55°. Es verbindet sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin, während Benzoylaceton nur 1 Mol. bindet; ebenso reagirt letzteres nur mit 1 Mol. Hydroxylamin (Ber. 17, 814).

Acetophenonaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, mittelst Acetophenonchlorid und Acetessigester erhalten (s. S. 676), bildet ein gelbliches Oel, ist in Alkalien nicht löslich, mit Wasserdampf nicht flüchtig und verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit. Es vermag nur 1 Mol. Phenylhydrazin oder Hydoxylamin zu binden (Ber. 17, 913).

Siehe ferner Dibenzoylmethan $(C_6H_5.CO)_2CH_2$ und Tribenzoylmethan $(C_6H_5.CO)_3CH$.

Nitrile.

Die Nitrile der Benzolreihe, Verbindungen des Benzolkerns mit der Cyangruppe, entstehen analog den Fettnitrilen durch Destillation der Alkalisalze der Benzolsulfosäuren mit Cyankalium oder Blutlaugensalz (s. S. 613), ferner aus den Ammoniumsalzen und den Amiden der aromatischen Säuren mittelst P_2O_5 oder PCl_5 (vgl. S. 304).

In den halogen-substituirten Benzolsulfosäuren werden beim Destilliren mit CNK auch die Halogenatome durch Cyangruppen, unter Bildung von Dicyaniden, ersetzt:

$$C_6H_4Br.SO_3K + 2CNK = C_6H_4(CN)_2 + SO_3K_2 + BrK.$$

Eine directe Ersetzung der Halogene in den Benzolkohlenwasserstoffen findet nur ausnahmsweise statt, so beim Ueberleiten von Chlor- und Brombenzol über stark erhitztes Blutlaugensalz, ferner beim Erhitzen von Jodbenzol mit Cyansilber auf 300°, wobei Cyanbenzol gebildet wird.

Ferner entstehen die Nitrile der Benzol- wie auch der Fettreihe durch Einwirkung von Acetylchlorid oder -anhydrid auf die Aldoxime (Ber. **17**, 1571):

$$C_6H_5.CH:N.OH = C_6H_5.CN + H_2O.$$

Den Benzol-nitrilen eigenthümliche Bildungsweisen sind:

1) Erhitzen der Phenylsenföle mit oxydulfreiem Kupfer oder mit Zinkstaub:

$$C_6H_5.N:CS + Cu = C_6H_5.CN + CuS.$$

Die Senföle können leicht aus den Anilinen gewonnen werden, und findet so eine successive Umwandlung der Aniline in Nitrile und Säuren statt (v. S. 575).

Beim Erhitzen der Diphenylsulfharnstoffe (S. 577) mit Zinkstaub entstehen neben den Nitrilen zugleich Aniline (Ber. **15**, 2508):

$$CS(NH.C_6H_5)_2 + Zn = C_6H_5.CN + C_6H_5.NH_2 + ZnS.$$

2) Destillation der Formaniline (S. 570) mit conc. Salzsäure oder mit Zinkstaub (Ber. **17**, 73):

$$C_6H_5.NH.CHO = C_6H_5.CN + H_2O.$$

Beide Reactionen geben meist nur eine geringe Ausbeute.

3) Destillation der Triphenylphosphate (S. 623) mit Cyankalium oder Blutlaugensalz (Ber. **16**, 1771):

$$PO(O.C_6H_5)_3 + 3KCN = PO(OK)_3 + 3C_6H_5.CN.$$

4) Umwandlung der isomeren Isonitrile oder Carbylamine (S. 574) durch starkes Erhitzen:

$$C_6H_5.NC \text{ giebt } C_6H_5.CN.$$

Die Benzonitrile sind den Nitrilen der Fettsäuren ganz ähnlieh und bilden namentlich, wie diese, durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren, die ihnen entsprechenden aromatischen Säuren. Mit Alkoholen und HCl verbinden sie sich zu HCl-Imidoaethern, mit Hydroxylamin zu Oximidoaethern, mit Anilinen zu Benzenylamidinen (s. S. 682).

Benzonitril $C_6H_5.CN$, Cyanbenzol, isomer mit Phenylcarbamin $C_6H_5.NC$ (S. 574), wird am besten aus Benzolsulfosäure gewonnen und bildet ein nach Bittermandelöl riechendes Oel, das bei 191° siedet; sp. Gew. 1,023 bei 0°. Gleich allen Nitrilen vereinigt es sich mit den Halogenen, Halogenwasserstoffen und mit Wasserstoff. Durch Alkalien und Säuren wird es zu Benzoësäure verseift.

Substituirte Benzonitrile sind aus den substituirten Benzaminen erhalten worden. Beim Nitriren von Benzonitril entsteht fast ausschliesslich Metanitrobenzonitril $C_6H_4(NO_2).CN$, das bei 117° schmelzende Nadeln bildet.

Durch Lösen von Benzonitril in rauchender Schwefelsäure wird Benzonitril in das isomere **Kyaphenin** $(C_6H_5.CN)_3$ (s. Kyanmethin, S. 306) umgewandelt, das bei 231° schmilzt. Es entsteht auch durch Erhitzen von Benzenylamidin (S. 682). Durch nascirenden Wasserstoff entsteht aus ihm (neben NH_3) Lophin (S. 665).

Cyantoluole $C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{CN}$, Tolunitrile. Alle drei Isomere entstehen aus den entsprechenden drei Toluidinen durch Umwandlung in die Senföle und Erhitzen mit Kupfer (s. oben); Ortho- und Paracyantoluol sind ferner aus den Toluolsulfosäuren erhalten worden. Der Orthokörper bildet eine bei 204° siedende Flüssigkeit; der Metakörper ist noch nicht rein erhalten worden; der Parakörper krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 28,5° und siedet bei 218°. Durch Verseifen geben sie die entsprechenden Toluylsäuren.

Isomer mit den Cyantoluolen ist das **Benzylcyanid** $C_6H_5.CH_2.CN$. Es bildet den Hauptbestandtheil des Oels der Capuziner- und Brunnenkresse und wird künstlich aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mit Cyankalium erhalteu. Eine bei 229° siedende Flüssigkeit; giebt durch Verseifen Alphatoluylsäure.

Durch Nitriren von Benzylcyanid entsteht hauptsächlich **p-Nitrobenzylcyanid** $C_6H_4(NO_2).CH_2.CN$, neben geringen Mengen der o- und m-Verbindungen (Ber. 17, 505); die letzteren sind auch aus o- und m-Nitrobenzalkohol mittelst der Chloride erhalten worden (Ber. 16, 2064). Durch Verseifen der 3 Nitrobenzylcyanide entstehen die Nitrophenylessigsäuren. Durch Reduction der Nitrobenzylcyanide mit Zinn und Salzsäure entstehen die **Amidobenzylcyanide** $C_6H_4(NH_2).CH_2.CN$. Die p- und m-Verbindung geben mittelst Diazotirung die **Oxybenzylcyanide** $C_6H_4(OH).CH_2.CN$, welche weiter die Oxyphenylessigsäuren $C_6H_4(OH).CH_2.CO_2H$ bilden (Ber. 17, 506).

Dicyanbenzole $C_6H_4(CN)_2$ entstehen aus den 3 Brombenzolsulfosäuren und aus den Benzoldisulfosäuren durch Destillation mit Cyankalium. Der Metakörper (auch aus Isophtalsäureamid erhalten) schmilzt bei 156°, der Parakörper bei 220°; ersterer bildet Isophtalsäure, letzterer Terephtalsäure.

Im Anschluss an die Nitrile seien hier die Imidoaether und Oximidoaether, ferner die Benzenylamidine und Benzenyloxamidine erwähnt.

Die Imidoaether (ihre HCl-Salze) entstehen durch Einwirkung von HCl auf das Gemenge eines Benzonitrils mit einem Alkohol (v. S. 313):

$$C_6H_5.CN + C_2H_5.OH + HCl = C_6H_5.C\langle{}^{NH.HCl}_{O.C_2H_5}.$$

Benzimidoaethylaether $C_6H_5.C(NH).O.C_2H_5$. Sein HCl-Salz bildet grosse glänzende Prismen und zerfällt bei 120° in Benzamid und Aethylchlorid. Der freie Imidoaether, mittelst alk. Ammoniak abgeschieden, ist ein dickes Oel, das sich beim Erhitzen zersetzt.

Die Oximidoaether oder Acidoxime entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Imidoaether (v. S. 313):

$$C_6H_5.C{\lessgtr}^{NH}_{O.C_2H_5} + H_2N(OH).HCl = C_6H_5.C{\lessgtr}^{N.OH}_{O.C_2H_5} + NH_4Cl.$$

Benzoximidoaether $C_6H_5.C(N.OH).O.C_2H_5$ bildet eine in Aether lösliche Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt. Derselbe ist identisch mit der aus Benzoylchlorid mit Hydroxylamin entstehenden sog. **Aethylbenzohydroxamsäure** (Ber. 17, 1587).

Die Benzenylamidine entsprechen ganz den Amidinen der Fettreihe (S. 314), ferner den Aethenyldiphenylamidinen und den Phenylenamidinen oder Anhydrobasen (S. 588).

Benzenylamidin $C_6H_5.C{\lessgtr}^{NH}_{NH_2}$. Sein HCl-Salz entsteht aus HCl-Benzimidobutylaether mit alkoh. Ammoniak (v. S. 313). Das freie Benzenylamidin, mittelst Natronlauge abgeschieden, ist krystallinisch, schmilzt bei 75—80° und zerfällt höher in NH_3 und Kyanphenin. **Phenylbenzenylamidin** $C_6H_5.C{\lessgtr}^{NH}_{NH.C_6H_5}$ entsteht aus Benzonitril oder Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ beim Erhitzen mit HCl-Anilin (v. S. 314). Es schmilzt bei 112° und zerfällt beim Destilliren in Benzonitril und Anilin. Das symm. **Diphenylbenzenylamidin** $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, aus Benzenylanilid $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ oder Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit HCl-Anilin, schmilzt bei 144°. Das *unsymm.* $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2$, aus Benzonitril und Diphenylamin, schmilzt bei 111° (Ann. 192, 4).

Die Oxamidine oder Amidoxime entstehen: 1) aus den Benzenylamidinen durch Einwirkung von HCl-Hydroxylamin (Ber. 17, 185):

$$C_6H_5.C{\lessgtr}^{NH}_{NH_2} + H_2N(OH),HCl = C_6H_5.C{\lessgtr}^{N(OH)}_{NH_2} + NH_4Cl;$$

2) aus den Imidoaethern durch Einwirkung von HCl-Hydroxylamin (neben den Oximidaethern), indem wahrscheinlich Chlorammonium auf den zunächst entstandenen Oximidoaether einwirkt (Ber. 17, 1588 u. 1694):

$$C_6H_5.C{\lessgtr}^{N(OH)}_{O.C_2H_5} + NH_4Cl = C_6H_5.C{\lessgtr}^{N(OH)}_{NH_2},HCl + C_2H_5.OH;$$

3) ferner aus den Nitrilen durch directe Vereinigung mit Hydroxylamin (Ber. 17, 1685);

$$C_6H_5.CN + H_2N(OH) = C_6H_5.C{\lessgtr}^{N(OH)}_{NH_2}.$$

Benzenylamidoxim $C_6H_5.C{\begin{smallmatrix}\nearrow N(OH)\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}}$ krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln und schmilzt bei 79—80°. Mit Chloroform und Kalilauge giebt es die Isonitrilreaction. Durch salpetrige Säure entsteht aus ihm Benzamid $C_6H_5.CO.NH_2$ Es verbindet sich mit Säuren und Aetzalkalien zu Salzen, wie $C_6H_5.C(N.OH).NH_2.HCl$ und $C_6H_5.C(NH_2):N.OK$. Durch Alkyljodide entstehen aus letzteren Oximidoaether, wie $C_6H_5.C(NH_2):N(O.C_2H_5)$, aus welchen durch salpetrige Säure Aether der Benzhydroximsäure $C_6H_5.C{\begin{smallmatrix}\nearrow N(OR)\\ \searrow OH\end{smallmatrix}}$ gebildet werden, welche vielleicht mit den Hydroxamsäureaethern identisch sind (Ber. 17, 1690). Durch Natriumamalgam entsteht aus Benzenylamidoxim Benzaldehyd und Benzaldoxim.

Säuren.

Durch Ersetzung von Wasserstoff in den Benzolen durch Carboxyle deriviren die sog. aromatischen Säuren:

$C_6H_5.CO_2H$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$
Benzoësäure	Toluylsäuren	Xylylsäuren

$C_6H_5.CH_2.CO_2H$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$
Alphatoluylsäure oder Phenylessigsäure	Hydrozimmtsäure oder β-Phenylpropionsäure

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$	$C_6H_3(CO_2H)_3$	$C_6H_2(CO_2H)_4$	$C_6(CO_2H)_6$
Benzoldicarbons.	Benzoltricarbons.	Benzoltetracarbons.	Mellithsäure.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der aromatischen Säuren sind folgende:

1) Oxydation der Benzolkohlenwasserstoffe mittelst Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat oder verdünnter Salpetersäure. Hierbei werden durch Chromsäure die Seitengruppen direct zu CO_2H verbrannt; die Kohlenwasserstoffe $C_6H_5.CH_3$, $C_6H_5.C_2H_5$, $C_6H_5.C_3H_7$ etc. geben alle Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$. Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure dagegen gelingt es zuweilen nur das äusserste Kohlenstoffatom der Seitengruppe zu oxydiren. Enthalten die Kohlenwasserstoffe mehrere Seitengruppen, so werden durch Chromsäure meist alle direct zu CO_2H verbrannt. So entstehen aus den Xylolen $C_6H_4(CH_3)_2$ Dicarbonsäuren $C_6H_4(CO_2H)_2$. Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure entstehen

dagegen zunächst Monocarbonsäuren, wie $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$; durch Kaliumpermanganat entstehen Mono- und Dicarbonsäuren.

Von den Benzolen mit zwei Seitenketten wie (die Xylole und Toluylsäuren) werden durch Chromsäurelösung nur die Para- und Metaderivate (erstere leichter als letztere) zu Säuren oxydirt, während die Orthoderivate nicht angegriffen oder völlig zerstört werden. Dagegen lassen sich mittelst Salpetersäure, oder besser mittelst Kaliumpermanganat, alle (auch die Orthoderivate) zu den entsprechenden Säuren oxydiren. In gleicher Weise verhalten sich die Halogentoluole (S. 547), die Nitrotoluole (S. 554) und Toluolsulfosäuren (S. 618). Aehnlich zeigt sich auch bei den Benzolen mit 2 Alkylen, dass durch Eintritt einer negativen Gruppe die Oxydirbarkeit durch Chromsäure des in der Orthostellung befindlichen Alkyls behindert wird (v. Ber. **15**, 1022).

In den homologen Phenolen ist die Oxydirbarkeit der Alkyle mittelst aller drei Oxydationsmittel durch die OH-Gruppe völlig verhindert, und zwar in allen Isomeren; sie findet eigenthümlicher Weise aber statt, wenn der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder Säureradicale ersetzt ist (vgl. S. 638).

Bei den Derivaten mit 2 verschiedenen Alkylen (wie Cymol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$, wird durch Salpetersäure, Chromsäure (oder CrO_2Cl_2) gewöhnlich zunächst das höhere Alkyl angegriffen und zwar zu CO_2H verbrannt (v. Ber. **16**, 619); während im Organismus die Methylgruppe oxydirt wird (vgl. S. 515 u. 662). Durch Chamäleon findet zunächst eine Hydroxylirung der Propylgruppe, häufig unter Umlagerung statt (vgl. S. 340 u. Ber. **14**, 1135).

Ueber die Oxydation mit Ferridcyankalium s. Ber. **16**, 53 u. 2296.

Zur Oxydation der Benzole mittelst Chromsäure nimmt man gewöhnlich ein Gemenge von $Cr_2O_7K_2$ (2 Th.) mit Schwefelsäure (3 Th.), die mit 2—3 Vol. Wasser verdünnt ist, und zwar in der zur Oxydation berechneten Menge ($Cr_2O_7K_2$ giebt 3 O und oxydirt 1 CH_3). Die Mischung wird in einem Kölbchen, das mit einer langen aufgerichteton Glasröhre versehen ist, längere Zeit gekocht, bis alle Chromsäure reducirt und die Lösung rein grün geworden ist. Das Product wird mit Wasser verdünnt und die feste Säure abfiltrirt und durch Lösen in Soda etc. gereinigt. Lösliche Säuren schüttelt man mit Aether aus; flüchtige destillirt man mit Wasserdampf ab.

Zur Oxydation mittelst Salpetersäure nimmt man gewöhnlich mit 3 Th. Wasser verdünnte Salpetersäure und kocht mit aufwärts gerichtetem Kühler längere Zeit (2—3 Tage). Um die hierbei fast stets zugleich gebildeten Nitrosäuren abzuscheiden, erwärmt man die erhaltene rohe Säure mit Zinn und conc. Salzsäure; hier-

durch werden die Nitrosäuren in Amidosäuren verwandelt, die sich in Salzsäure lösen.

Die Oxydation mittelst Kaliumpermanganat findet häufig schon bei gew. Temperatur statt. Man schüttelt die Substanz oder (bei Säuren) ihre alkalische Lösung mit etwas überschüssiger Chamäleonlösung; es scheidet sich Mangandioxydhydrat aus, während das Kaliumsalz der gebildeten Säure sich in Lösung befindet.

2) Oxydation der aromatischen Aldehyde und Alkohole.

3) Umwandlung der Nitrile (S. 680) durch Kochen mit Alkalien oder Säuren (vgl. S. 208).

$$C_6H_5.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + NH_3$$
$$C_6H_5.CH_2.CN + 2H_2O = C_6H_5.CH_2.CO_2H + NH_3.$$

Aus den Oxycyaniden (welche aus den Aldehyden und Ketonen mit CNH gewonnen werden, vgl. S. 186) entstehen in gleicher Weise mittelst Salzsäure Oxysäuren (vgl. S. 341). Hierbei werden zuweilen zunächst gechlorte Säuren gebildet. welche man durch Kochen mit Alkalien in die Oxysäuren überführt (vgl. Mandelsäure).

4) Einwirkung von Natrium und CO_2 auf Monobrombenzole — Kekulé:

$$C_6H_5Br.CH_3 + CO_2 + 2Na = C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CO_2Na\end{smallmatrix} + NaBr.$$

Die Phenole reagiren direct mit CO_2 und Natrium unter Bildung von Oxysäuren — Kolbe:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2Na.\end{smallmatrix}$$

Anstatt auf die freien Phenole mit Natrium und Kohlensäure einzuwirken, erhitzt man besser die trockenen Alkalisalze der Phenole im CO_2-Strom (vgl. Salicylsäure). Zugleich entstehen hierbei durch weitere Einwirkung von CO_2 über 300° Oxyisophtalsäure und Oxytrimesinsäure.

Bei den substituirten Phenolen (deren Aethern) wird das Halogenatom durch die Carboxylgruppe ersetzt:

$$C_6H_4Br.O.CH_3 + CO_2 + 2Na = C_6H_4(O.CH_3).CO_2Na + NaBr.$$

Aus den Dioxyphenolen der Metareihe (Resorcin, Orcin) können Dioxysäuren schon durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat oder Kaliumdicarbonat und Wasser auf 110° gewonnen werden (Ber. **13**, 930):

$$C_6H_4(OH)_2 + CO_2 = C_6H_3(OH)_2.CO_2H.$$

5) Eine ähnliche Reaction besteht in der Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureestern auf Phenole und bromirte Kohlenwasserstoffe — Würtz:

$$C_6H_5Br + ClCO_2.C_2H_5 + 2Na = C_6H_5.CO_2.C_2H_5 + Na_2(BrCl)$$

$$C_6H_5.OK + ClCO_2.C_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix} + KCl.$$

6) Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die Benzole bei Gegenwart von $AlCl_3$ (vgl. S. 531); es entstehen hierbei zunächst Säurechloride, welche weiter in Benzoketone übergehen:

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl.$$

In gleicher Weise wirken Chlorkohlenoxyd und Chloroxalsäureester schon direct auf Dimethylanilin ein (vgl. S. 566).

7) Schmelzen der Salze von Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe oder der aromatischen Säuren mit Natriumformiat:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO_2Na \\ \diagdown SO_3Na\end{matrix} + CHNaO_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO_2Na \\ \diagdown CO_2Na\end{matrix} + SO_3HNa.$$

8) Erhitzen von Halogennitroderivaten der Kohlenwasserstoffe mit CNK und Alkohol auf 200—230° in zugeschmolzenen Röhren:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown NO_2\end{matrix} + CNK = C_6H_4\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown CN\end{matrix} + NO_2K.$$

Das Nitril geht zugleich in die Säure über. Bei dieser Reaction verdrängt die Cyangruppe die Nitrogruppe, nimmt aber nicht dieselbe Stellung im Benzolkern ein (Ber. **8**, 1418).

9) Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumacetessigester und Zersetzen der zunächst gebildeten Ketonsäureester mit Alkalien (vgl. S. 273). In ähnlicher Weise entsteht aus Natriummalonsäureestern Benzylmalonsäure $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$, welche durch Abspaltung von CO_2 Benzylpropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$ bildet (vgl. S. 209).

10) Einwirkung von Natrium auf die Benzylester der Fettsäuren, wobei, ähnlich wie bei den Alkylestern der Essigsäure (vgl. S. 271) zunächst Ester entstehen:

$$2\begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CO.O.CH_2.C_6H_5 \\ \text{Essigsäurebenzylester}\end{matrix} + Na = \begin{matrix}CH_2.CH_2.C_6H_5 \\ | \\ CO.O.CH_2.C_6H_5 \\ \text{Phenylpropionsäurebenzylester}\end{matrix} + CH_3.CO_2Na + H,$$

welche weiter gesättigte und ungesättigte Säuren bilden (Ann. **193**, 321 u. **204**, 200):

$$\begin{matrix}C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CH_2.CO_2.C_7H_7 \\ \text{Phenylpropionsäureester}\end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix}C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CH_2.CO_2H \\ \text{Phenylpropionsäure}\end{matrix} \text{ u. } \begin{matrix}C_6H_5 \\ | \\ CH{:}CH.CO_2H \\ \text{Phenylacrylsäure.}\end{matrix}$$

Aehnlich entstehen aus Propionsäurebenzylester Phenylbuttersäure und Phenylcrotonsäure.

11) Eine sehr allgemeine und bequeme Bildungsweise von *Oxysäuren* besteht in der Einwirkung von CCl_4 und

Alkalilauge auf Phenole, substituirte Phenole, wie auch auf Oxysäuren (Ber. **10**, 2185):

$$C_6H_5.OH + CCl_4 + 5NaOH = C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2Na\end{matrix} + 4NaCl + 3H_2O.$$

Die Reaction ist ganz analog der Einwirkung von Chloroform auf die Phenole (vgl. S. 671); es entstehen aber hierbei nur Paraderivate.

Natürlich gebildet finden sich aromatische Säuren, theils in freiem Zustande, theils in Form von Verbindungen, in vielen Harzen und Balsamen, und im Thierorganismus (Hippursäure, Tyrosin). Sie entstehen auch durch Fäulniss von Eiweisskörpern (Ber. **16**, 2313).

Die aromatischen Säuren sind feste krystallinische Körper, die meist unzersetzt sublimiren. Sie sind in Wasser meist schwer löslich und werden daher aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren gefällt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub können einige zu Aldehyden, durch Erhitzen mit conc. HJ-Säure oder mit Jodphosphonium zu Kohlenwasserstoffen reducirt werden. Beim Erhitzen mit Kalk oder besser Natronkalk werden sie unter Abspaltung der Carboxylgruppen in Kohlenwasserstoffe verwandelt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3 \\ CO_2H\end{cases} = C_6H_5.CH_3 + CO_2$$

$$C_6(CO_2H)_6 = C_6H_6 + 6CO_2.$$

Aus den Polycarbonsäuren entstehen hierbei zunächst als Zwischenproducte Säuren mit weniger Carboxylgruppen; so entsteht aus Phtalsäure zuerst Benzoësäure und dann Benzol:

$$C_6H_4(CO_2H)_2 \text{ giebt } C_6H_5.CO_2H \text{ und } C_6H_6.$$

Der Wasserstoff des Benzolkerns kann in den Säuren, ganz in derselben Weise wie in den Kohlenwasserstoffen oder Phenolen, durch Halogene und die Gruppen NO_2, SO_3H, NH_2, OH etc. ersetzt werden. Im Uebrigen sind sie den Fettsäuren ganz ähnlich und bilden ganz entsprechende Derivate.

Einbasische Säuren.

Benzoësäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5.CO_2H$ findet sich in freiem Zustande in einigen Harzen, namentlich im Benzoëharz (von

Styrax benzoïn); als Hippursäure findet sie sich im Harn der Herbivoren. Ausser nach den allgemeinen synthetischen Methoden entsteht sie auch aus Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ beim Erhitzen mit Wasser auf 150° oder beim Mengen mit Schwefelsäure; ferner durch Kochen von Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mit etwas verdünnter Salpetersäure und durch Einwirkung von CO_2 auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Gewinnung. Benzoëharz wird aus einem eisernen Kessel sublimirt, der mit einem Papierconus bedeckt ist. Oder man kocht das zerstossene Harz mit Kalkmilch, fügt zu der filtrirten Lösung des Kalksalzes etwas Chlorkalk (zur Entfärbung der Farbstoffe) und fällt die Benzoësäure mit Salzsäure. Vortheilhafter gewinnt man die Benzoësäure aus der Hippursäure (Benzoylglycocoll, S. 690). Man kocht letztere mit 4 Th. conc. Salzsäure, etwa eine Stunde lang, und filtrirt die ausgeschiedene Benzoësäure ab. Aus der Phtalsäure gewinnt man die Benzoësäure, durch Erhitzen des Kalksalzes mit 1 Mol. Calciumhydrat auf 300—350° (siehe oben).

Die Benzoësäure krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 120° und destillirt bei 250°. Sie ist leicht flüchtig und geht mit Wasserdämpfen leicht über. In kaltem Wasser schwer löslich (1 Th. in 600 Th.), löst sie sich leicht in heissem Wasser. Die Dämpfe besitzen einen eigenthümlichen, zu Husten reizenden Geruch.

Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt die Benzoësäure in Benzol und CO_2; bei überschüssigem Kalk entsteht zugleich etwas Benzophenon. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entstehen Benzaldehyd, Hydrobenzoïn und Hydrobenzoësäure $C_7H_{10}O_2$.

Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich. Eisenchlorid fällt aus den neutralen Lösungen einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd.

Das Kaliumsalz $2C_7H_5KO_2 + H_2O$ krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Das Calciumsalz $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet glänzende Prismen oder Nadeln. Das Silbersalz $C_7H_5AgO_2$ krystallisirt aus heissem Wasser in glänzende Blättchen.

Die *Ester* der Benzoësäure werden, wie die aller anderen aromatischen Säuren, durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure erhalten und bilden aromatisch riechende Flüssigkeiten. Der Methylester $C_7H_5O_2.CH_3$ siedet bei 199°, der Aethylester bei 213°, der Amylester bei 261°. Der Isopropylester siedet gegen 218° und zerfällt in Benzoësäure

und Propylen. Der Benzylester $C_6H_5.CO.O.C_7H_7$. findet sich im Peru- und Tolubalsam*) und wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzalkohol erhalten, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 20° und siedet bei 345°. Der Phenylester $C_6H_5.CO.O.C_6H_5$ entsteht aus Benzoylchlorid und Phenol oder durch Schmelzen von Benzoesäure mit Phenol und $POCl_3$ (s. S. 621); er schmilzt bei 66°.

Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$ entsteht durch Destillation von Benzoësäure mit PCl_5 und durch Einwirkung von Chlor auf Benzaldehyd. Ein stechend riechendes Oel, das bei 199° siedet und sich mit Wasser langsam zu Benzoësäure umsetzt. Mit überschüssigem PCl_5 bildet es Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$. Benzoylbromid, aus Benzoesäure mit PBr_3, siedet bei 217—220°.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylchlorid (oder -cyanid) entsteht die sog. Benzhydroxamsäure $C_6H_5.C(N.OH).OH$, bei 125° schmelzend, deren Aether die Benzoximidoaether (S. 582) darstellen. Zugleich entsteht auch die sog. Dibenzhydroxamsäure $(C_6H_5.CO)_2N(OH)$, welche bei 153° schmilzt.

Benzoylcyanid $C_6H_5.CO.CN$ entsteht durch Destillation von Benzoylchlorid mit Cyankalium oder Cyanquecksilber, krystallisirt in grossen Tafeln, die bei 34° schmelzen und bei 208° sieden. Beim Kochen mit Alkalien wird es in Benzoësäure und CNK zerlegt; mit conc. Salzsäure entsteht Benzoylameisensäure.

Benzoësäureanhydrid $(C_7H_5O)_2O$ wird durch Erhitzen auf 130° von trockenem benzoësaurem Natrium (6 Th.) mit PCl_3O (1 Th.) gewonnen oder durch Erwärmen von Acetylchlorid mit Bleinitrat (Ber. **17**, 1282). Es bildet in Wasser unlösliche Prismen, schmilzt bei 42° und siedet bei 360° (i. D). Beim Kochen mit Wasser bildet es Benzoësäure. Benzoylhyperoxyd $(C_7H_5O)_2O_2$ bildet grosse Krystalle, schmilzt bei 100° und verpufft.

Thiobenzoësäure $C_6H_5.CO.SH$ entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei 24° und destillirt mit Wasserdämpfen über. Der Aethylester siedet bei 243°. An der Luft geht sie in aetherischer Lösung leicht in Benzoyldisulfid $(C_7H_5O)_2S_2$ über; glänzende Krystalle, die bei 128° schmelzen. Benzoylsulfid $(C_7H_5O)_2S$ entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Thiobenzoesäure. Krystallisirt aus Aether in grossen Prismen, schmilzt bei 48° und zersetzt sich beim Destilliren.

---

*) Der Peru- und Tolubalsam sind dicke gelbbraune Flüssigkeiten, die aus der Rinde von Myroxylonarten gewonnen werden. Ausser Harzen und etwas freier Benzoësäure und Zimmtsäure, enthalten sie noch Benzoësäure- und Zimmtsäure-benzylester (Cinnameïn).

Dithiobenzoësäure $C_6H_5.CS.SH$ ensteht beim Kochen von $C_6H_5.CCl_3$ mit alkoholischem Schwefelkalium, $C_7H_5Cl_3 + 2K_2S = C_7H_5S_2K + 3KCl$. Die freie Säure ist sehr unbeständig. Das Bleisalz krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rothen Nadeln.

Benzamid $C_6H_5.CO.NH_2$ entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureester auf wässeriges Ammoniak und wird am besten durch Erhitzen von Benzoësäure mit Rhodanammonium auf 170° gewonnen. Krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 128° und siedet gegen 288°. In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Verbindet sich mit HCl zu $C_7H_7ON.HCl$. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd entsteht die krystallinische Verbindung $C_6H_5.CO.NHg$.

Methylendibenzamid $CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2$, identisch mit dem durch Oxydation von Hippursäure mit PbO_2 und Salpetersäure erhaltenen sog. Hipparaffin, entsteht aus Benzonitril mit Methylal. Es schmilzt bei 223° und wird durch Erhitzen mit Wasser in Benzamid und Formaldehyd zerlegt.

Dibenzamid $(C_7H_5O)_2NH$ entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzonitril. Schmilzt bei 148° und löst sich in Natronlauge zu dem Salze $(C_7H_5O)_2N.Na$.

Durch Mengen von Anilin mit Benzoylchlorid entsteht **Phenylbenzamid** $C_7H_5O.NH.C_6H_5$, Benzoylanilid, das bei 158° schmilzt.

Hippursäure, Benzoylglycocoll $C_9H_9NO_3 = CH_2\begin{matrix} \diagup NH.C_7H_5O \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$

findet sich in beträchtlicher Menge im Harn der Pflanzenfresser, zuweilen auch im Menschenharn; Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluol und andere aromatische Substanzen scheiden sich, innerlich eingenommen, als Hippursäure aus. Künstlich entsteht die Hippursäure durch Erhitzen von Benzamid mit Monochloressigsäure:

$$C_6H_5.CO.NH_2 + CH_2Cl.CO_2H = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H + HCl,$$

durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber (v. Ber. 15, 2741), durch Erhitzen von Benzoësäure-anhydrid mit Glycocoll (Ber. 17, 1662).

Zur Gewinnung kocht man Pferdeharn mit Kalkmilch, filtrirt, concentrirt die Lösung und fällt mit Salzsäure. Zur Reinigung erwärmt man die rohe Säure mit Chlorwasser; oder man löst sie in verdünnter Natronlauge, fügt unterchlorigsaures Natron hinzu, kocht bis zur Entfärbung, und fällt dann die erkaltete Lösung mit Salzsäure.

Die Hippursäure krystallisirt in rhombischen Säulen und löst sich in 600 Th. kalten Wassers, leicht in heissem

Wasser und Alkohol. Sie schmilzt bei 187° und zersetzt sich gegen 240° in Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure.

Ihr Silbersalz $C_9H_8AgNO_3$ krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln. Der Aethylester wird am besten durch Erwärmen von Glycocollester mit Benzoësäureanhydrid erhalten; er ist krystallinisch, schmilzt bei 60° und zersetzt sich beim Destilliren.

Mit Säuren oder Alkalien gekocht, zerfällt die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll. Durch salpetrige Säure wird sie in **Benzoylglycolsäure** $CH_2\begin{matrix}\diagup O.C_7H_5O \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ verwandelt, welche in feinen Prismen krystallisirt. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, ist einbasisch und bildet leicht lösliche Salze.

Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure entstehen chlorirte Hippursäuren. m-Nitrohippursäure $C_9H_8(NO_2)NO_3$ entsteht beim Eintragen von Hippursäure in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure. Krystallisirt in glänzenden Prismen, die in Wasser schwer löslich sind und schmilzt gegen 150°. Beim Kochen mit Säuren zerfällt sie in Glycocoll und Metanitrobenzoësäure (vgl. S. 693).

Substituirte Benzoësäuren.

Substituirte Benzoësäuren entstehen durch directe Substitution von Benzoësäure oder durch Oxydation von substituirten Toluolen. Die Einwirkung der Halogene (oder von Salzsäure und chlorsaurem Kalium, von Chlorkalklösung und von Antimonchlorid) auf Benzoësäure (und andere aromatische Säuren) findet schwieriger statt als auf die Kohlenwasserstoffe, und entstehen hierbei fast ausschliesslich Monosubstitutionsprodukte der *Metareihe* (v. S. 553). Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht zugleich in geringerer Menge das Ortho- und Paraderivat. Die monosubstituirten Toluole der Meta- und Parareihe werden durch Chromsäuremischung leicht zu den entsprechenden substituirten Benzoësäuren oxydirt, während die Orthoderivate nur schwierig angegriffen und dann völlig zerstört werden (v. S. 648). Dagegen können durch verdünnte Salpetersäure oder übermangansaures Kali auch die Orthoderivate zu den entsprechenden Benzoësäuren oxydirt werden. So sind aus (1, 2)-Brom-, Jod- und Nitrotoluol (1, 2)-Brom-, Jod- und Nitrobenzoësäure erhalten worden. Ferner können substituirte Benzoësäuren aus den Oxysäuren mittelst PCl_5 und aus den

Amidobenzoësäuren (durch Diazotirung und Kochen mit den Halogenwasserstoffsäuren) erhalten werden. Auch durch Erhitzen von Halogennitrobenzolen mit Cyankalium (v. S. 686) entstehen substituirte Benzoësäuren. Die Orthoderivate schmelzen am niedrigsten, sind in Wasser ziemlich leicht löslich und bilden leicht lösliche Baryumsalze, wodurch sie von den Meta- und Paraderivaten meist leicht zu trennen sind. Beim Schmelzen mit KOH bilden sie die entsprechenden Oxysäuren.

Monochlorbenzoësäure $C_6H_4Cl.CO_2H$. Die *Orthoverbindung* (1, 2), früher Chlorsalicylsäure genannt, entsteht aus Salicylsäure $C_6H_4(OH).CO_2H$ durch Einwirkung von PCl_5; das zunächst gebildete Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$ (bei 240° siedend) wird durch kochendes Wasser zerlegt. Sublimirt in Nadeln, die bei 137° schmelzen (unter Wasser schmelzen sie schon unter 100°). Sie entsteht auch aus (1, 3)-Chlornitrobenzol durch Einwirkung von Cyankalium. *Metachlorbenzoësäure* (1, 3) entsteht durch Oxydation von (1, 3)-Chlortoluol, und aus Benzoësäure beim Kochen mit Salzsäure und ClO_3K, mit HCl und MnO_2, mit Chlorkalklösung oder mit $SbCl_5$; ferner aus Chlorhippursäure, und aus (1, 4)-Chlornitrobenzol mittelst Cyankalium. Sie sublimirt in flachen Nadeln und schmilzt bei 153°. *Parachlorbenzoësäure* (1, 4), auch Chlordracylsäure genannt, aus (1, 4)-Chlortoluol, sublimirt in Schuppen und schmilzt bei 240°.

Monobrombenzoësäuren $C_6H_4Br.CO_2H$. Die *Orthosäure*, aus Orthobromtoluol (mittelst Salpetersäure) und aus Orthoamidobenzoësäure (durch Erhitzen des Perbromides der Diazoverbindung mit Alkohol), sublimirt in Nadeln und schmilzt bei 147—148°; ihr Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die *gew. Metabrombenzoësäure*, aus (1, 3)-Bromtoluol und durch Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und Wasser auf 120—130° (neben etwas 1, 2-Brombenzoësäure) entstehend, sublimirt in Nadeln und schmilzt bei 155°. (1, 4)-Brombenzoësäure aus Parabromtoluol ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 251°,

Monojodbenzoësäuren $C_6H_4J.CO_2H$. Die *Orthosäure*, aus Orthojodtoluol (mittelst Salpetersäure), aus Orthoamidobenzoësäure (durch Zersetzen der Diazoverbindung mit HJ-Säure), bildet Nadeln und schmilzt bei 159°. Giebt mit Kali geschmolzen Salicylsäure. *Metajodbenzoësäure* (1, 3), aus Metajodtoluol und aus Metaamidobenzoësäure, sublimirt in Nadeln und schmilzt bei 187°; mit Kali geschmolzen bildet sie (1, 3)-Oxybenzoësäure. *Parajodbenzoësäure* (1,4), aus Parajodtoluol, Parajodpropylbenzol und aus Paraamidobenzoësäure, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, sublimirt in Schuppen und schmilzt bei 257°; giebt mit Kali geschmolzen Paraoxybenzoësäure.

Fluorbenzoësäuren $C_6H_4Fl.CO_2H$. Dieselben entstehen durch Kochen der 3 Diazoamidobenzoësäuren mit Flusssäure. Die Orthosäure schmilzt bei 118°, die Metasäure bei 124°, die Parasäure bei 181° (Ber. **15**. 1197). Im Harn werden sie als Fluorhippursäuren ausgeschieden.

Nitrobenzoësäuren $C_6H_4(NO_2).CO_2H$.

Beim Nitriren der Benzoësäure entsteht hauptsächlich Metanitrobenzoësäure, daneben in geringerer Menge auch die Ortho- (20 %) und Parasäure (1,8 %).

Zur Darstellung fügt man zu einem Gemenge von geschmolzener und gepulverter Benzoësäure (1 Th.) mit Salpeter (2 Th.) allmählich Schwefelsäure (4 Th.), erwärmt die Masse bis zum Schmelzen und giesst die geschmolzenen Säuren vom Kaliumsulfat ab. Zur Trennung führt man die Säuren in die Baryumsalze über und krystallisirt; das Baryumsalz der Metasäure ist sehr schwer löslich (Ann. **193**, 202). Beim Nitriren von Zimmtsäure entstehen Para- und Orthonitrozimmtsäure, aus welchen durch Oxydation die entsprechenden Nitrobenzoësäuren erhalten werden können. Beim Nitriren von Hippursäure entsteht eine Nitrohippursäure, welche Metanitrobenzoësäure giebt. Ferner erhält man die Nitrobenzoësäuren durch Oxydation der 3 Nitrotoluole (s. S. 691) und von o- und p-Nitrobenzylchlorid (S. 547) mit $KMnO_4$.

(1, 2)-*Nitrobenzoësäure* krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 147°, schmeckt süss uud löst sich in 164 Th. Wasser von 16°. Die gew. (1, 3)-*Nitrobenzoësäure* krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, sublimirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 142°. Nach langsamem Erkalten schmilzt sie bei 135—136°) und löst sich in 425 Th. Wasser von 16,5°. (1, 4)-*Nitrobenzoësäure*, auch durch Oxydation von Paranitrotoluol erhalten, bildet gelbliche Blättchen, schmilzt bei 240° und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Beim Nitriren von (1, 3)-Brombenzoësäuren entstehen zwei Nitrobrombenzoësäuren, eine bei 251°, die andere in Wasser leichter lösliche bei 141° schmelzend. In beiden ist die Nitrogruppe in der Orthostellung enthalten und geben daher beide durch Reduction (1, 2) = (1, 6)-Amidobenzoësäure (vgl. S. 526).

Dinitrobenzoësäuren $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$. (1, 2, 4 — CO_2H in 1) entsteht durch Oxydation von α-Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure und bildet lange Prismen, die bei 169° schmelzen. Giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure durch Abspaltung der Carboxylgruppe direct (1, 3)-Diamidobenzol.

Durch Nitriren von (1, 3)-Nitrobenzoësäure mit Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht die *symm. Dinitrobenzoësäure* (1, 3, 5), welche auch durch Oxydation von symm. Dinitrotoluol erhalten

wird. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen quadratischen Tafeln und schmilzt bei 205°. Durch Reduction bildet sie eine Diamidobenzoësäure, welche beim Destilliren mit Baryt (1, 3)-Diamidobenzol giebt.

Durch Nitriren von (1, 2)-Nitrobenzoësäuren entstehen 3 *Dinitrobenzoësäuren:* (1, 2, 6), (1, 2, 5) und (1, 2, 4) — letztere ist identisch mit der aus α-Dinitrotoluol entstehenden. Erstere schmilzt bei 202° und zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und (1, 3)-Dinitrobenzol. Die zweite schmilzt bei 177° und giebt durch Reduction eine Diamidobenzoësäure, welche mit Baryt destillirt (1, 3)-Diamidobenzol bildet (vgl. die Diamidobenzoësäuren).

Amidobenzoësäuren $C_6H_4(NH_2).CO_2H$.

Dieselben entstehen durch Reduction der entsprechenden Nitrobenzoësäuren mit Zinn und Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung; in letzterem Falle fällt man aus der filtrirten Lösung die Amidosäure durch Essigsäure. Ferner können sie auch aus den Acetyltoluidinen durch Oxydation erhalten werden (v. S. 585). Dimethylirte Amidosäuren werden durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Dimethylaniline erhalten (S. 686); ferner durch Methylirung der Säuren beim Erhitzen mit Alkyljodiden, Alkohol und Aetzkali. Aehnlich dem Glycocoll bilden die Amidobenzoësäuren mit Säuren und Basen krystallinische Salze.

Ortho-amidobenzoësäure (1, 2) entsteht auch aus den 2 Nitro-metabrombenzoësäuren (S. 693) durch Reduction und Einwirkung von Natriumamalgam und ist zuerst aus dem Indigo erhalten worden, daher Anthranilsäure genannt.

Man gewinnt sie durch Oxydation von Indigo beim Kochen mit MnO_2 und Natronlauge, oder leichter durch Reduction von Orthonitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure. Ferner durch Oxydation von Acetylorthotoluidin mit Chamäleon und Kochen mit Salzsäure.

Bemerkenswerth ist die Bildung von Dibromanthranilsäure beim Bromiren von siedendem Orthonitrotoluol (S. 554).

Die Anthranilsäure sublimirt in langen Nadeln, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 144° und zersetzt sich bei raschem Erhitzen in CO_2 und Anilin. Durch salpetrige Säure wird sie in wässeriger Lösung in Salicylsäure verwandelt.

Das innere Anhydrid (Lactam) der o-Amidobenzoësäure ist das sog. **Anthranil** $C_6H_4{<}^{CO}_{NH}{>}$, das durch Reduction von o-Nitro-

benzaldehyd mit Zinn und Eisessig erhalten wird (Ber. **15**, 2105, **16**, 2227); es entsteht ferner aus der o-Nitrophenyloxyacrylsäure durch Kochen mit Wasser (neben Anthroxanaldehyd (Ber. **16**, 2222). Es bildet ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges Oel, von eigenthümlichem Geruch, das gegen 210° unter Zersetzung siedet. In Alkalien löst es sich zu Salzen der Anthranilsäure; durch Reduction entstehen o-Amido-benzaldehyd und -benzalkohol. Mit Chlorkohlensäureester entsteht **Anthranilcarbonsäure** $C_6H_4\left(\begin{smallmatrix}CO\\N\end{smallmatrix}\right)CO_2H$, die gegen 230° schmilzt und in CO_2 und Anthranil zerfällt.

Acetyl-anthranilsäure $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{NH.CO.CH_3}$ entsteht durch Oxydation von Acetyl-o-Toluidin, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Amidobenzoësäure und Anthranil (s. oben); ferner durch Oxydation von Methylketol und Chinaldin (s. diese). Sie krystallisirt in flachen Nadeln, schmilzt bei 180° und wird leicht in Essigsäure und Anthranilsäure gespalten. **Benzoyl-anthranilsäure** schmilzt bei 182°.

o-Benzamoxalsäure $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{NH.CO.CO_2H}$, Oxalyl-amidobenzoësäure, Carbostyrilsäure, Kynursäure, entsteht synthetisch durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Oxalsäure auf 130° (v. Ber. **17**, 401 u. Ref. 110); sie ist ferner aus Indoxylsäure, aus Carbostyril, Acetyltetrahydrochinolin, Kynuren und Kynurensäure (s. diese) erhalten worden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser mit 1 Mol. H_2O ($C_9H_7NO_5.H_2O$) in feinen weissen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Im Exsiccator, schneller bei 70—80° verliert sie das Wasser und entwickelt dann schon bei 100° CO_2. Durch Erwärmen mit Alkalien wird sie in Anthranilsäure und Oxalsäure gespalten. Ihr Aethylester, aus Indoxanthinsäureester (Ber. **15**, 778) schmilzt bei 180°.

Aehnliche Verbindungen, wie die Benzamoxalsäure, sind auch aus m-Amidobenzoësäure mit Oxalsäure und Malonsäure erhalten worden (Ber. **17**, 402).

Meta-amidobenzoësäure (1, 3), aus Meta-nitrobenzoësäure, bildet feine zu Warzen gruppirte Nadeln, löst sich leicht in heissem Wasser und schmilzt bei 173—174°. Sie reagirt sauer und bildet Salze mit Säuren und Basen. Der Aethylester, durch Reduction von m-Nitrobenzoësäureester erhalten, bildet ein dickes Oel. Durch salpetrige Säure wird sie in wässeriger Lösung in gew. Oxybenzoësäure übergeführt. Durch Einwirkung von Cyanchlorid entsteht die m-Cyanamidobenzoësäure $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{NH.CN}$, welche mit Salzsäure die Uramidobenzoësäure $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{NH.CO.NH_2}$ (vgl. S. 390) bildet. Letztere entsteht auch aus m-Amidobenzoësäure

durch Schmelzen mit Harnstoff, oder beim Mengen des HCl-Salzes mit Kaliumcyanat. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in kleinen Nadeln und bildet beim Erhitzen Harnstoff-dibenzoësäure $CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$ (s. Ber. **15**, 2122).

Para-amidobenzoësäure, aus Paranitrobenzoësäure und aus Paratoluidin, krystallisirt in feinen Nadeln, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 186—187°. Durch salpetrige Säure wird sie in Para-oxybenzoësäure verwandelt.

Die Amidobenzoësäuren geben, ganz ähnlich wie die Aniline (v. S. 609), mittelst der Diazoverbindungen **Hydrazinbenzoësäuren** $C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{NH.NH_2}$, von denen die Orthoverbindung (aus Anthranilsäure) beim Erhitzen auf 230° das innere A n h y d r i d $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH.NH}\rangle$ bildet (v. Ber. **14**, 478).

Dinitro-paraamidobenzoësäure $C_6H_2(NO_2)_2\langle{}^{NH_2}_{CO_2H}$, **Chrysanissäure**, entsteht aus Dinitroanissäure und Dinitro-aethylparaoxybenzoësäure beim Erwärmen mit wässerigem Ammoniak, wobei die Gruppe $O.CH_3$ durch NH_2 ersetzt wird (v. S. 557):

$$\underset{\text{Dinitroanissäure}}{C_6H_2(NO_2)_2\langle{}^{O.CH_3}_{CO_2H}} + NH_3 = \underset{\text{Chrysanissäure.}}{C_6H_2(NO_2)_2\langle{}^{NH_2}_{CO_2H}} + CH_3.OH.$$

Die Chrysanissäure krystallisirt in glänzenden goldgelben Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 259° und sublimirt.

Diamidobenzoësäuren $C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H$. Von den 6 möglichen Isomeren sind 4 bekannt. Durch Abspaltung von CO_2 giebt eine derselben Paraphenylendiamin, zwei andere geben Ortho- und die vierte Metaphenylendiamin. Gegen Diazobenzolsulfosäure verhalten sich diese Säuren ganz analog den entsprechenden Phenylendiaminen (v. Ber. **15**, 2197).

Die **Triamidobenzoësäure** $C_6H_2(NH_2)_3.CO_2H$ (1,3,4,5 — CO_2 u. 1) ist aus Dinitro-p amidobenzoësäure erhalten worden und zerfällt beim Destilliren in (1, 2, 3)-Triamidobenzol (S. 586). Ueber die isomere Säure (1, 3, 5, 6) s. Ber. **15**, 2200.

A z o b e n z o ë s ä u r e.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Mononitrobenzoësäuren entstehen (ganz ähnlich wie aus den Nitrobenzolen) Azoxy-, Azo- und Hydrazo-benzoësäuren (v. S. 597);

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4\{{}^{CO_2H}_{N} & C_6H_4\{{}^{CO_2H}_{N} & C_6H_4\{{}^{CO_2H}_{NH} \\ \quad | \rangle O & \quad \| & \quad | \\ C_6H_4\{{}^{N}_{CO_2H} & C_6H_4\{{}^{N}_{CO_2H} & C_6H_4\{{}^{NH}_{CO_2H} \\ \text{Azoxybenzoësäuren} & \text{Azobenzoësäuren} & \text{Hydrazobenzoësäuren.} \end{array}$$

Meta-azobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_4 + {}^1/_2H_2O$ wird durch Salzsäure als gelbes amorphes Pulver gefällt und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether nur schwierig. Beim Destilliren erleidet sie Zersetzung. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet krystallinische gelbe Salze und Aether. Beim Destilliren des Kupfersalzes entsteht Azobenzol; das Kalksalz giebt Azodiphenylen $C_{12}H_8N_2$. Para-azobenzoësäure bildet ein röthliches amorphes Pulver.

Azoxybenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ (1,3) entsteht durch Kochen der alkoholischen Lösung von Metanitrobenzoësäure mit Kalihydrat, und wird durch Salzsäure in gelblichen Flocken gefällt.

Hydrazobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_4$ (1, 3) entsteht, wenn man zu der kochenden Lösung der Azobenzoësäure in Natronlauge Eisenvitriol hinzufügt. Aus der filtrirten Lösung wird sie durch Salzsäure in gelblichen Flocken gefällt. In heissem Alkohol ist sie nur sehr schwer löslich. Die wässerige Lösung ihrer Salze absorbirt Sauerstoff und verwandelt sich in Azobenzoësäure. Beim Kochen mit Salzsäure wird sie in die isomere, vom Diphenyl derivirende, Diamido-diphenyldicarbonsäure übergeführt:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}CO_2H\\ NH\end{array}\!\!>\\ C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}NH\\ CO_2H\end{array}\end{array} \quad \text{bildet} \quad \begin{array}{l} C_6H_3\!<\!\begin{array}{l}CO_2H\\ NH_2\end{array}\\ \;|\\ C_6H_3\!<\!\begin{array}{l}NH_2\\ CO_2H\end{array}\end{array}$$

ähnlich wie Hydrazobenzol Benzidin bildet (v. S. 605). Letztere Säure zerfällt beim Destilliren mit Baryt in Benzidin und CO_2.

Diazoverbindungen. Die aromatischen Amidosäuren können, ganz ähnlich den Anilinen, Diazo- und Diazoamidoverbindungen bilden (vgl. S. 589):

$$C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}CO_2H\\ N{=}N.NO_3\end{array} \qquad C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}CO_2H\\ N{=}N{-}NH.C_6H_4.CO_2H\end{array}$$

Salpetersaure Diazobenzoësäure. Diazoamidobenzoësäure.

Die Diazoverbindungen entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Amidosäuren in wässeriger oder alkoholischer Lösung und erleiden ganz ähnliche Umwandlungen wie die andern Diazoverbindungen. Leitet man salpetrige Säure in die alkoholische Lösung der freien Amidosäuren, so scheiden sich die schwer löslichen Diazoamidosäuren aus. Dieselben entstehen auch durch Mengen der Lösungen der salpetersauren Salze der Diazosäuren mit Amidosäuren. Beim Kochen mit HCl-, HBr- und HJ-Säure zerfallen sie in substituirte Säuren und in die Amidosäuren, welche als Salze gelöst bleiben:

$$C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}CO_2H\\ N_2.NH.C_6H_4.CO_2H\end{array} + 2HBr =$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}CO_2H\\ Br\end{array} + C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}NH_2\\ CO_2H\end{array}\!.HBr + N_2.$$

Salpetersaure m-Diazobenzoësäure $C_7H_5N_2O_2.NO_3$, aus (1, 3)-Amidobenzoësäure, ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich in farblosen Prismen ab, die beim Erhitzen heftig explodiren. Kalilauge fällt aus der wässerigen Lösung eine gelbe, sehr unbeständige Masse, welche wahrscheinlich die freie Diazobenzoësäure darstellt. Beim Kochen mit Wasser entsteht (1, 3)-Oxybenzoësäure. Bromwasser fällt aus der wässerigen Lösung das Perbromid $C_7H_5N_2O_2Br_3$ als ein Oel, das zu gelben Prismen erstarrt; beim Erwärmen mit Alkohol bildet et Metabrombenzoësäure. Wässeriges Ammoniak verwandelt das Perbromid in das Diazoimid $C_7H_5N_2O_2N$ (v. S. 596), das aus Alkohol und Aether in weissen Blättchen krystallisirt; es ist eine Säure und bildet mit Basen Salze.

Diazo-m-amidobenzoësäure $C_{14}H_{11}N_3O_4$ fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Metaamidobenzoësäure als orangerothes krystallinisches Pulver aus, das in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Sie ist eine schwache zweibasische Säure; die Salze sind in wässeriger Lösung sehr unbeständig. Beim Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren bildet sie die entsprechenden Halogenbenzoësäuren (siehe oben).

Ortho- und Para-amidobenzoësäure geben ganz entsprechende Diazo- und Diazoamidoverbindungen.

Sulfobenzoësäuren $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown SO_3H\end{matrix}$.

Beim längeren Erhitzen von Benzoësäure mit rauchender Schwefelsäure oder beim Einleiten von dampfförmigem SO_3 in Benzoësäure entsteht hauptsächlich **Metasulfobenzoësäure** und in geringer Menge **Parasulfobenzoësäure.** Letztere wird leicht durch Oxydation von Paratoluolsulfosäure (S. 618) mit Chromsäuremischung erhalten. Beide bilden leicht lösliche Nadeln; erstere ist zerfliesslich. Das Baryumsalz der Parasäure ist in Wasser schwerer löslich. Beim Schmelzen der Säuren mit Kalihydrat entstehen Meta- resp. Paraoxybenzoësäure; beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron entstehen Isophtalsäure resp. Terephtalsäure.

α-Disulfobenzoësäure $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\(SO_3H)_2\end{cases}$ (1, 3, 5) ist durch Erhitzen von Benzoësäure mit rauchender Schwefelsäure und P_2O_5 erhalten worden. Beim Destilliren mit CNK entsteht aus ihr Metadicyanbenzol (S. 681), welches Isophtalsäure bildet. Eine isomere Säure (β) entsteht durch Oxydation von Toluoldisulfosäure.

Homologe der Benzoësäure.

Säuren $C_8H_8O_2$.

1) Toluylsäuren $C_6H_4<^{CH_3}_{CO_2H}$ Methylbenzoësäuren.

Orthotoluylsäure (1, 2) entsteht aus Orthoxylol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (S. 684), aus Orthocyantoluol (S. 681), aus Orthojodtoluol durch Erhitzen mit Chlorkohlensäureester und Natrium, aus o-Toluidin nach Umwandlung in das Senföl (S. 680). Sie destillirt mit Wasserdämpfen leicht über, löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus in langen feinen Nadeln, die bei 102,5° schmelzen. Das *Kalksalz* $(C_8H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ und das *Baryumsalz* $(C_8H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$ sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in feinen Nadeln. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Kohlensäure verbrannt; mit Chamäleonlösung entsteht Phtalsäure. Ueber Nitroorthotoluylsäuren s. Ber. 17, 162.

Metatoluylsäure (1,3) entsteht beim Kochen von rohem Xylol mit verdünnter Salpetersäure (v. S. 535) (reines Metaxylol wird erst bei 130—150° oxydirt); sie kann aber nicht völlig von der zugleich gebildeten Parasäure getrennt werden. Rein erhält man sie aus der Brommetatoluylsäure (s. u.) durch Einwirkung von Natriumamalgam, durch Erhitzen von Uvitinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ mit Kalk und aus Metacyantoluol. Sie ist in Wasser leichter löslich als die beiden Isomeren und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, die bei 110° schmelzen. Destillirt leicht mit Wasserdampf über. Durch Chromsäuremischung wird sie leicht zu Isophtalsäure oxydirt. Ihr Calciumsalz $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

Brommetatoluylsäure $C_8H_7BrO_2$ entsteht aus dem bei 45° schmelzenden Nitroparabromtoluol durch Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium auf 220° und Verseifen mit Kali (v. S. 686).

Para-toluylsäure (1, 4) wird durch Kochen von Paraxylol oder von Cymol mit verdünnter Salpetersäure während einiger Tage erhalten; zur Reinigung von zugleich gebildeten Nitrosäuren behandelt man die rohe Säure mit Zinn und Salzsäure (vgl. S. 684). Sie entsteht ferner aus Parabromtoluol nach der Methode von Kekulé oder von Wurtz (S. 685); ferner aus Paracyantoluol (aus Paratoluidin und aus Paratoluolsulfosäure). Sie krystallisirt aus Alkohol oder heissem Wasser in Nadeln, die bei 180° schmelzen und leicht sublimiren; siedet bei 275° (corr.). Ihr Kalksalz $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln. Durch Salpetersäure oder Chromsäuremischung wird sie zu Terephtalsäure oxydirt.

2) **Phenylessigsäure** $C_6H_5.CH_2.CO_2H$, **Alpha-toluylsäure**; entsteht: aus Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ beim Kochen mit

Alkalien; aus Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ durch Erhitzen mit HJ-Säure; aus Vulpinsäure durch Kochen mit Baryt; aus Brombenzol und Monochloressigsäureester mit Natrium.

Man gewinnt sie aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ durch Ueberführung in das Cyanid und Kochen mit Alkalien (Ber. **14**, 1645), oder aus Benzaldehyd, indem man ihn zunächst in Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ überführt (s. Mandelsäure) und letztere dann in ammoniak. Lösung mit Zinkstaub reducirt (Ber. **14**, 240).

Die Phenylessigsäure krystallisirt in glänzenden, der Benzoësäure sehr ähnlichen Blättchen, schmilzt bei 76,5^0 und siedet bei 262^0 unzersetzt. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoësäure.

Beim Chloriren und Bromiren von Phenylessigsäure in der Kälte treten die Halogene in den Benzolrest, und zwar in die Parastellung ein, beim Erhitzen dagegen wird die Seitenkette substituirt. Die letzteren Monohalogenderivate entstehen auch aus der Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ beim Erhitzen mit HCl- und HBr-Säure auf 130—140^0, und bilden beim Kochen mit Alkalien wieder Mandelsäure. Die **Phenylchloressigsäure** $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ wird auch direct aus CNH-Benzaldehyd gewonnen (s. Mandelsäure), krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 78^0. **Phenylbromessigsäure** schmilzt bei 83—84^0 und giebt durch Einwirkung von CNK auf ihren Ester Diphenylbernsteinsäure.

Phenyl-isonitrosoessigsäure $C_6H_5.C(N.OH).CO_2H$ entsteht aus Phenylglyoxylsäure (S. 707) mit Hydroxylamin und schmilzt bei 128^0 (Ber. **16**, 1620). Ihr Aethylester, bei 113^0 schmelzend, ist aus Nitrophenyl-isonitrosoessigsäureester erhalten worden (Ber. **16**, 519).

Phenylamidoessigsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CO_2H$ entsteht aus der Phenylisonitrosoessigsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, aus Phenylbromessigsäure mit Ammoniak und aus CNH-Benzaldehyd $C_6H_5.CH(OH).CN$ durch NH_3 und Verseifen. Sie bildet perlmutterglänzende Blättchen und schmilzt bei 256^0.

Nitrophenylessigsäuren $C_6H_4(NO_2).CH_2.CO_2H$.

Beim Lösen von Phenylessigsäure in kalter rauchender Salpetersäure entsteht hauptsächlich die Paranitro- neben wenig der Orthonitrosäure, welche mittelst der Baryumsalze getrennt werden können. Synthetisch sind alle drei Nitrosäuren aus den 3 Nitrobenzylcyaniden $C_6H_4(NO_2).CN$ (S. 681) erhalten worden.

o-Nitrophenylessigsäure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, schmilzt bei 141^0 (137^0) und bildet durch Oxydation o-Nitrobenzoësäure. **m-Nitrophenylessigsäure** schmilzt bei 120^0. **p-Nitrophenylessigsäure** ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 152^0. Durch weitere Nitrirung von o- und p-Nitrophenylessigsäure

entsteht **Dinitrophenylessigsäure** (1, 2, 4), welche bei 160⁰ schmilzt und in CO_2 und α-Dinitrotoluol zerfällt.

Amidophenylessigsäuren $C_6H_4(NH_2).CH_2.CO_2H$.

Dieselben können durch Reduction der Nitrosäuren gewonnen werden. Die Orthoverbindung und andere Orthoamidosäuren haben die Fähigkeit, durch Austritt von Wasser Amidanhydride zu bilden, in analoger Weise wie aus Oxysäuren die Lactone (s. S. 347) entstehen. Hierbei kann der Sauerstoff entweder dem Hydroxyl oder der CO-Gruppe des Carboxyls entnommen werden; im ersteren Fall entstehen die sog. Lactame (innere Amide), im letzteren die Lactime (innere Imide).

$$C_6H_4{<}\substack{CH_2.CO.OH \\ NH_2} \quad \text{bildet} \quad C_6H_4{<}\substack{CH_2 \\ NH}{>}CO + H_2O$$

o-Amidophenylessigsäure — Ein Lactam, Oxindol

$$C_6H_4{<}\substack{CO.CO.OH \\ NH_2} \quad \text{bildet} \quad C_6H_4{<}\substack{CO \\ N}{\gg}C.OH + H_2O$$

o-Amidophenylglyoxylsäure — Ein Lactim, Isatin.

Diese Anhydridbildung findet zuweilen schon von selbst bei der Abscheidung der freien Säuren (bei der Reduction der Nitroverbindungen) statt. Durch Einwirkung von Alkyljodiden und Aetzalkali (1 Aeq.) auf diese Anhydride entstehen Alkylaether, indem bei den Lactamen der Wasserstoff der NH-Gruppe, bei den Lactimen derjenige des Hydroxyls durch Alkyl ersetzt wird, wie in

$$C_6H_4{<}\substack{CH_2 \\ N(CH_3)}{>}CO \quad \text{und} \quad C_6H_4{<}\substack{CO \\ N}{\gg}C.O.CH_3$$

Methyloxindol — Methylisatin.

Die Aether der Lactame (in denen das Alkyl an Stickstoff gebunden ist) sind sehr beständig, während die der Lactime beim Erhitzen mit Salzsäure gespalten werden.

In dieser Weise condensiren sich die Säuren mit 2 und 3 C-Atomen in der Seitenkette; die ersteren bilden Indol-, die letzteren Chinolinderivate:

$$C_6H_4{<}\substack{CH_2.CH_2.CO.OH \\ NH_2} \quad \text{giebt} \quad C_6H_4{<}\substack{CH_2.CH_2 \\ NH.CO}{>}$$

o-Amidophenyl-propionsäure — Ein Lactam, Hydrocarbostyril

$$C_6H_4{<}\substack{CH:CH.CO.OH \\ NH_2} \quad \text{giebt} \quad C_6H_4{<}\substack{CH:CH \\ \vert \\ N\ :\ C.OH}$$

o-Amidophenyl-acrylsäure — Ein Lactim, Carbostyril.

Die Indolkörper enthalten eine Kette von 4 C-Atomen (von denen 2 dem Benzolkern angehören) durch ein N-Atom geschlossen

(eine 5-gliedrige Kette) — ähnlich wie die Pyrrolkörper S. 514); sie können auch den γ-Lactonen und den Furfurankörpern verglichen werden. In den Chinolinkörpern findet sich eine Kette von 5 C-Atomen, analog wie in den δ-Lactonen. Eine ringförmige Verkettung von 3 C-Atomen durch Stickstoff ist nur im Anthranil (S. 694) constatirt; dieselbe ist jedoch analog wie in den β-Lactonen (S. 348) sehr wenig beständig.

In gleicher Weise wie die Orthoamidosäuren vermögen auch die Orthoamidoderivate der Aldehyde und Ketone, in welchen die CO-Gruppe das zweite oder dritte Glied der Seitenkette darstellt, sich zu condensiren und Körper der Indol-, resp. Chinolingruppe zu bilden. So entsteht aus o-Amidophenyl-aethylaldehyd leicht Indol (s. S. 670), aus o-Amidophenylaceton Methylketol (S. 678), aus o-Amidobenzylaceton Hydromethylchinolin (S. 679) etc. Dagegen konnten 7- und mehrgliedrige Ketten (mit 6 und mehr C-Atomen und 1 N-Atom) nicht dargestellt worden (Ber. **13**, 122, **14**, 481).

o-**Amidophenylessigsäure** geht bei ihrer Bildung (durch Reduction der o-Nitrosäure) sogleich in ihr Lactam Oxindol über (s. o). — Ihr Baryumsalz entsteht durch Wasseraufnahme aus Oxindol beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150°; durch Säuren wird aus dem Salz Oxindol (s. dieses) abgeschieden (Ber. **16**, 1704).

Acetyl-o-amidophenylessigsäure $C_6H_4(NH.CO.CH_3).CH_2.CO_2H$ entsteht aus Acetyloxindol beim Lösen in verdünnter Natronlauge, schmilzt bei 142° und zerfällt mit Alkalien oder Säuren erhitzt, in Oxindol und Essigsäure.

m-**Amidophenylessigsäure**, aus der m-Nitrosäure, krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern und schmilzt bei 149°. p-**Amidophenylessigsäure**, aus der p-Nitrosäure, bildet perlmutterglänzende Blättchen und schmilzt bei 200°.

Durch Reduction von Dinitrophenylessigsäure (S. 701) mit Zinn und Salzsäure entsteht **Diamidophenylessigsäure**, welche sogleich in p-Amidooxindol $C_8H_6(NH_2)NO$ übergeht. Durch partielle Reduction der Dinitrosäure mit Schwefelammonium entsteht p-**Amido-o-nitrophenylessigsäure** $C_6H_3(NH_2)(NO_2).CH_2.CO_2H$, aus welcher durch Einwirkung von Amylnitrit und Alkohol o-**Nitrophenyl-isonitrosoessigsäure** $C_6H_4(NO_2).C(N.OH).CO_2H$ und o-Nitrobenzaldoxim (S. 667) gebildet werden. Die isomere p-**Amido-m-nitrophenylessigsäure**, aus p-Amidophenylessigsäure, giebt mit Amylnitrit und Alkohol m-Nitrobenzaldoxim.

Säuren $C_9H_{10}O_2$.

1) Dimethylbenzolcarbonsäuren $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$.

Von den 6 möglichen Isomeren dieser Formel sind 4 bekannt.

Mesitylensäure besitzt die symmetrische Structur (1, 3, 5), und entsteht aus Mesitylen durch gemässigte Oxydation mit verdünnter Salpetersäure. Krystallisirt aus Alkohol in grossen Prismen, aus Wasser in Nadeln; schmilzt bei 166° und sublimirt leicht. Das Baryumsalz $(C_9H_9O_2)_2Ba$ ist in Wasser leicht löslich und bildet grosse, glänzende Prismen. Der Aethylester $C_9H_9(C_2H_5)O_2$ erstarrt bei 0° und siedet bei 241°. Mit überschüssigem Kalk destillirt, bildet die Mesitylensäure Isoxylol. Durch Salpetersäure wird sie weiter zu Uvitinsäure und Trimesinsäure oxydirt.

Durch Oxydation von Pseudocumol (S. 538) mit verdünnter Salpetersäure entstehen **Xylylsäure** $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$ (1, 2. 4—CO_2H in 1) und die sog. **Paraxylylsäure** (1, 3, 4); beide gehen beim Destilliren mit Wasser über und können mittelst der Kalksalze getrennt werden. Die Xylylsäure ist auch aus Bromisoxylol durch Einwirkung von Na und CO_2 erhalten worden. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen, ist in Wasser schwer löslich, schmilzt bei 126° und sublimirt leicht. Ihr Calciumsalz $(C_9H_9O_2)_2Ca+2H_2O$ bildet dicke Prismen und ist in Wasser leichter löslich, als das Salz der Paraxylylsäure. Mit Kalk destillirt bildet sie Isoxylol. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht sie in Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ über; durch Chromsäuremischung wird sie zu Kohlensäure verbrannt.

Die Paraxylylsäure krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln und schmilzt bei 163°. Ihr Kalksalz krystallisirt mit $3^1/_2H_2O$ in feinen Nadeln. Mit Kalk destillirt giebt sie Orthoxylol; die beiden Methylgruppen befinden sich daher in ihr in der Orthostellung. Durch Oxydation geht sie in Xylidinsäure über.

2) Die sog. Alpha-xylylsäure $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_2.CO_2H}$ (1, 4), der Alphatoluylsäure entsprechend, ist aus p-Tolylcyanid $C_6H_4(CH_3)CH_2.CN$ (S. 658) erhalten worden. Glänzende Blättchen, die bei 42° schmelzen und in heissem Wasser leicht löslich sind.

3) Aethylbenzoësäuren $C_6H_4<^{C_2H_5}_{CO_2H}$. Die Parasäure (1,4) ist durch Oxydation von Para-diaethylbenzol mit Salpetersäure und aus Parabromaethylbenzol $C_6H_4Br.C_2H_5$ durch Einwirkung von Na und CO_2 erhalten worden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Blättchen, schmilzt bei 110° und sublimirt leicht. Durch Oxydation bildet sie Terephtalsäure. Die Orthosäure entsteht durch Reduction von Acetophenoncarbonsäure (S. 710) mit HJ-Säure und schmilzt bei 62°.

4) Phenylpropionsäuren $C_6H_5.C_2H_4.CO_2H$ sind die Hydrozimmtsäure und Hydratropasäure:

1) **Hydrozimmtsäure** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$, **β-Phenylpropion-**

säure, entsteht: aus Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) durch Natriumamalgam oder durch Erhitzen mit HJ-Säure (Ber. **13**, 1680); aus α-Chloraethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$ (S. 536) mittelst des Cyanides; aus Acetessigester und Malonsäureester, und aus Essigsäurebenzylester (v. S. 686); ferner durch Fäulniss von Eiweissstoffen. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 47° und destillirt unzersetzt bei 280°. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Benzoësäure oxydirt.

Halogensubstituirte Hydrozimmtsäuren der Formel $C_6H_5.CHX.CH_2.CO_2H$ entstehen aus Zimmtsäure $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren (vgl. S. 222) und durch Einwirkung derselben auf β-Phenylhydracrylsäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$. Beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser zerfallen die freien Säuren (indem zunächst β-Oxysäuren entstehen, vgl. S. 345) in Halogenwasserstoff und Zimmtsäure; beim Neutralisiren mit kohlensauren Alkalien werden sie schon in der Kälte in Halogenwasserstoff, CO_2 und Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$ gespalten. **β-Chlorhydrozimmtsäure** $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO_2H$ schmilzt bei 126°, die Bromsäure bei 137°, die Jod-säure bei 120°.

$\alpha\beta$-Dibromhydrozimmtsäure $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$, **Zimmtsäurebromid**, entsteht durch Addition von Brom zu Zimmtsäure (in CS_2 gelöst) (Ann. **195**, 140). Sie krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 201° und zersetzt sich. Beim Erwärmen mit Sodalösung wird sie in α-Bromstyrol $C_6H_5.CH:CBrH$, CO_2 und HBr gespalten; beim Kochen mit Wasser entsteht zugleich Phenyl-α-brommilchsäure. Ganz ähnlich verhält sich die **$\alpha\beta$-Dichlorhydrozimmtsäure**, welche bei 163° schmilzt (Ber. **14**, 1867).

Durch alkohol. Kalilösung entstehen aus der Dibromhydrozimmtsäure α- und β-Monobromzimmtsäure (s. diese).

Phenylamidopropionsäuren.

Phenyl-α-amidopropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, **Phenylalanin**, entsteht aus Phenylaethylaldehyd mittelst CNH und Ammoniak (Ann. **219**, 186). Sie ist in kaltem Wasser und heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in Blättchen oder Prismen. Durch Kochen mit Kalilauge oder conc. Salzsäure spaltet sie nicht Ammoniak ab; mit Basen und Säuren bildet sie leicht Salze. Bei langsamem Erhitzen sublimirt sie unzersetzt; bei raschem Erhitzen entsteht Phenylaethylamin und ein Lactimid. Sie findet sich auch (neben Asparagin) in den Keimlingen von Lupinus luteus und entsteht auch durch Fäulniss oder Spaltung von Eiweiss (Ber. **16**, 1711).

Durch Nitriren von Phenylalanin entsteht die Paranitro-

verbindung, welche durch Reduction p-**Amidophenylalanin** $C_6H_4(NH_2).CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ bildet. Letzteres wird auch durch Reduction der Dinitrozimmtsäure $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$ erhalten (Ber. **16**, 852) und giebt durch Einwirkung von 1 Aeq. NO_2H Tyrosin (Ann. **219**, 170).

Phenyl-β-amidopropionsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$ entsteht aus β-Bromhydrozimmtsäure mit wässerigem Ammoniak, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 121° und zerfällt beim Kochen mit Säuren in NH_3 und Zimmtsäure. Sie verbindet sich nicht mit Basen, nur schwierig mit Säuren.

Im Benzolkern substituirte **Halogen-hydrozimmtsäuren** $C_6H_4.X.CH_2.CH_2.CO_2H$ werden aus den entsprechenden Halogenzimmtsäuren durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor erhalten (Ber. **15**, 2301, **16**, 2040).

Nitrohydrozimmtsäuren $C_6H_4(NO_2).CH_2.CH_2.CO_2H$.

Beim Nitriren von Hydrozimmtsäure entsteht die Para- und Orthonitrosäure, welche durch Krystallisation mit Wasser getrennt werden können. **o-Nitrohydrozimmtsäure** wird leichter aus der Dinitrohydrozimmtsäure (s. unten) gewonnen. Sie bildet gelbe kleine Krystalle und schmilzt bei 113°.

m-Nitrohydrozimmtsäure entsteht aus der p-Amido-m-nitrohydrozimmtsäure (s. unten) durch Elimirung der Amidogruppe und schmilzt bei 118°. **p-Nitrohydrozimmtsäure** schmilzt bei 163° und giebt mit Chromsäuremischung oxydirt p-Nitrobenzoësäure.

Amidohydrozimmtsäuren $C_6H_4(NH_2).CH_2.CH_2.CO_2H$.

o-Amidohydrozimmtsäure geht bei ihrer Darstellung durch Reduction von o-Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure sogleich in ihr Lactam, das **Hydrocarbostyril** C_9H_9NO über (S. 701). Letzteres, in naher Beziehung zum Chinolin C_9H_7N stehend, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 160° und destillirt unzersetzt.

Während das Lactim der o-Nitroamidozimmtsäure nicht beständig ist, existiren Aether desselben, wie auch die des Lactams (Hydrocarbostyrils) (s. S. 701):

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\ N(C_2H_5).CO\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\ N=C.(O.C_2H_5)\end{cases}$$

Hydrocarbostyrilaether — Lactimaether.

Der erstere entsteht aus Hydrocarbostyril mittelst C_2H_5J und alkoh. Kali und ist sehr beständig; der letztere, durch Reduction von o-Nitrohydrozimmtsäureaether erhalten, wird durch Erhitzen mit Salzsäure verseift (Ber. **15**, 2103).

m-Amidohydrozimmtsäure, aus der m-Nitrosäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, schmilzt bei 85°. **p-Amidohydrozimmtsäure** schmilzt bei 131°. Durch stärkeres Nitriren von Hydrozimmt-

säure entsteht die **p-o-Dinitrohydrozimmtsäure** $C_6H_3(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$ (1, 2, 4), welche bei 126° schmilzt. Durch Reduction mit Schwefelammonium giebt sie **p-Amido-o-nitrohydrozimmtsäure**, bei 139° schmelzend, welche durch Eliminirung der NH_2-Gruppe o-Nitrohydrozimmtsäure bildet. Durch Reduction der Dinitrosäure mit Zinn und Salzsäure entsteht durch Condensation der Diamidosäure sogleich **p-Amidohydrocarbostyril** $C_9H_8(NH_2)NO$ (v. S. 701), das bei 211° schmilzt (Ber. 15, 842, 2291).

Die **p-Amido-m-nitrohydrozimmtsäure** $C_6H_3(NH_2)(NO_2).C_2H_4.CO_2H$ entsteht durch Nitriren von Acetyl-p-amidohydrozimmtsäure, schmilzt bei 145° und giebt durch Eliminirung der Amidogruppe m-Nitrohydrozimmtsäure.

2) **Hydratropasäure** $C_6H_5.CH\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$, **α-Phenylpropionsäure**, entsteht aus Atropasäure $C_9H_8O_2$ durch Einwirkung von Natriumamalgam und bildet ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel, das bei 265° siedet. Durch Chamäleonlösung wird sie, unter Hydroxylirung des tertiären Wasserstoffs zu Atrolactinsäure (S. 720) oxydirt.

Bromhydratropasäuren:

$$\alpha)\ C_6H_5.CBr\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases} \qquad \beta)\ C_6H_5.CH\begin{cases}CH_2Br\\CO_2H\end{cases}.$$

Beide Isomere entstehen durch Addition von HBr zu Atropasäure $C_9H_8O_2$. Die α-Säure wird auch aus Atrolactinsäure $C_9H_{10}O_3$ mittelst HBr-Säure erhalten, schmilzt bei 93° und bildet beim Kochen mit Sodalösung wieder Atrolactinsäure. Die β-Säure schmilzt ebenfalls bei 93° und giebt beim Kochen mit kohlensauren Alkalien Tropasäure $C_9H_{10}O_3$, neben Atropasäure und Styrol. Ganz ähnlich verhalten sich die Chlorhydratropasäuren (Ann. **209**, 21).

αβ-Dibromhydratropasäure $C_6H_5.CBr(CH_2Br).CO_2H$, aus Atropasäure und Brom, schmilzt bei 115° und bildet beim Kochen mit Wasser Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$.

Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

Durylsäure $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Durol (s. Ber. **16**, 418), krystallisirt in harten Prismen und schmilzt bei 115°.

Durch Oxydation von Isodurol sind 3 **Isodurylsäuren** erhalten, α- bei 215°, β- bei 151° und γ- bei 84° schmelzend. Durch Abspaltung von CO_2 entstehen aus ihnen die entsprechenden Trimethylbenzole, und zwar aus α Hemimellithol, aus β Mesitylen und γ Pseudocumol (Ber. **15**, 1855).

Gew. **Cuminsäure** $C_6H_4\langle{}^{C_3H_7}_{CO_2H}$, p-Isopropylbenzoësäure (mit der Isopropylgruppe) entsteht aus Cuminalkohol und Cuminaldehyd durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder durch Einwirkung von Kalilauge (s. S. 656). Synthetisch ist sie aus p-Bromcumol $C_6H_4Br.C_3H_7$ (mit Isopropyl, S. 539) durch Einwirkung von Natrium und CO_2 erhalten worden (Ber. **15**, 1903). Ferner wird sie im Thierorganismus durch Oxydation von gew. Cymol (S. 540) gebildet, wobei eine Umlagerung des Normalpropyls stattfindet.

Man gewinnt sie aus Cuminol (Römisch-Kümmelöl) durch Schmelzen mit Aetzkali oder besser durch Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung (Ber. **11**, 1790).

Die Cuminsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 116° und siedet gegen 290°. Mit Kalk destillirt bildet sie Cumol (Isopropylbenzol). Durch Chromsäure wird sie zu Terephthalsäure, durch Chamäleon zu Oxypropylbenzoësäure $C_6H_4(C_3H_6.OH).CO_2H$ und zu Acetylbenzoësäure (S. 710) oxydirt.

Norm. Cuminsäure $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$, p-Normalpropylbenzoësäure (mit Normalpropyl), entsteht aus Propylisopropylbenzol und aus Dinormalpropylbenzol (S. 554); durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (Ber. **16**, 417); ferner synthetisch aus p-Brompropylbenzol $C_6H_4Br.C_3H_7$ (mit Normalpropyl) durch Einwirkung von CO_2 und Natrium. Sie ist mit Wasserdampf flüchtig, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 140°.

Ketonsäuren (vgl. S. 267).

Benzoylameisensäure $C_6H_5.CO.CO_2H$, Phenylglyoxylsäure, entsteht aus Benzoylcyanid $C_6H_5.CO.CN$ (S. 689) durch Einwirkung von rauchender Salzsäure bei gew. Temperatur; ferner aus Benzoylcarbinol, Styrolenalkohol (S. 659) und Mandelsäure durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure. Ihre Ester entstehen auch durch Einwirkung von Chloroxalsäure-aethylester auf Quecksilberdiphenyl $(C_6H_5)_2Hg$ oder des Amylesters auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:

$$C_6H_6 + Cl.CO.CO_2.R = C_6H_5.CO.CO_2R + HCl.$$

Die Benzoylameisensäure wird aus ihren Salzen als Oel abgeschieden, das über Schwefelsäure allmählich erstarrt. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, schmilzt bei 65—66° und zerfällt beim Destilliren in CO und Benzoësäure, zum geringeren Theil in CO_2 und Benzaldehyd. Mit thiophenhaltigem Benzol und SO_4H_2 versetzt, wird sie tiefroth, später blauviolett gefärbt; ähnlich reagiren alle Derivate derselben, wie Isatin.

Als Ketonsäure verbindet sich die Benzoylameisensäure (ihre Ester) mit Natriumbisulfit. Mit CNH vereinigt sie sich zu dem Oxycyanide $C_6H_5.C(OH)(CN).CO_2H$, aus welchem Phenyltartronsäure entsteht. Mit Natriumamalgam bildet sie Mandelsäure, mit HJ-Säure und Phosphor bei 160° Alphatoluylsäure.

Mit Hydroxylamin entsteht Phenylisonitrosoessigsäure (S. 700).

o-Nitrobenzoylameisensäure $C_6H_4(NO_2).CO.CO_2H$, aus o-Nitrobenzoylcyanid mit CNK etc., krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in feinen Nadeln, die bei 47° schmelzen; wasserfrei schmilzt sie unter Zersetzung bei 122°. Durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht aus ihr

o-Amidobenzoylameisensäure $C_6H_4(NH_2).CO.CO_2H$, **Isatinsäure**, welche, aus ihrem Bleisalz durch SH_2 ausgeschieden und im Vacuum eingedampft, ein weisses Pulver bildet. Beim Erwärmen der Lösung geht sie sogleich in ihr Lactim — das Isatin $C_8H_5NO_2$ über (s. S. 701).

Das Lactam der Isatinsäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.CO \\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}$ (s. S. 701) ist nicht beständig, wohl aber die Acetylverbindung, das Acetylpseudoisatin (s. dieses). Es löst sich in Alkalien zu Salzen der **Acetylisatinsäure** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.CO_2H \\ \diagdown NH.CO.CH_3\end{matrix}$, aus welcher letztere durch verdünnte Säuren abgeschieden wird. Die Acetylisatinsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei 160°. Durch Kochen mit Salzsäure zerfällt sie unter Abscheidung von Isatin. Durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung wird sie zu Acetyl-o-amidomandelsäure (S. 718) reducirt.

p-Dimethylamido-benzoylameisensäure $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.CO_2H$ entsteht aus Dimethylanilin mit Chloroxalsäureester (v. S. 566) und schmilzt bei 187°.

β-Ketonsäuren (vgl. S. 270).

Benzoylessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$ (isomer mit den Oxyphenylacrylsäuren und der Phenylglycidsäure) entsteht

aus ihrem Ester durch Verseifen mit Kalilauge bei gew. Temperatur. Sie ist krystallinisch und schmilzt bei 85—90° unter CO_2-Entwickelung. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Ihr Aethylester entsteht aus Phenylpropiolsäureester durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser (v. S. 675), (Ber. **16**, 2128):

$$C_6H_5.C{:}C.CO_2R + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CO_2R.$$

Er bildet ein nach Acetylessigester riechendes Oel, das bei 265—270° siedet. Durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure wird er in Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$, CO_2 und Alkohol gespalten. Aehnlich wie im Acetessigester kann in ihm der Wasserstoff der CH_2-Gruppe durch Alkohol- und Säureradikale ersetzt werden.

Benzoylallylessigsäure $C_6H_5.CO.CH(C_3H_5).CO_2H$, isomer mit Benzoyl-tetramethylencarbonsäure (S. 508), schmilzt bei 122—125° und wird durch Alkalien in Allylacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2(C_3H_5)$ und CO_2 gespalten.

p-Nitrobenzoylessigsäure $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO_2H$, bei 135° schmelzend, entsteht in analoger Weise wie die Benzoylessigsäure, durch Erhitzen von p-Nitrophenylpropiolsäureester $C_6H_4(NO_2).C{:}C.CO_2K$ mit Schwefelsäure auf 35°, während o-Nitrophenylpropiolsäureester in den isomeren Isatogensäureester umgewandelt wird (Ber. **17**, 326).

Eine γ-Ketonsäure ist die

Benzoylpropionsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, welche aus Benzol und Bernsteinsäureanhydrid mittelst $AlCl_3$ erhalten wird:

$$C_6H_6 + C_2H_4(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_2H_4.CO_2H.$$

Ferner entsteht sie durch Reduction der Benzoylacrylsäure mit HgNa. Sie schmilzt bei 116° und bildet durch Reduction mit Natriumamalgam eine γ-Oxysäure, welche in Phenylbutyrolacton übergeht (Ber. **15**, 890).

In analoger Weise condensiren sich die Benzole bei Gegenwart von $AlCl_3$ auch mit andern zweibasischen Säureanhydriden (Ber. **14**, 365) (v. Benzoylacrylsäure).

Diketonsäuren.

Diketonsäuren, mit zwei CO-Gruppen, entstehen nach verschiedenen Methoden.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetessigester entstehen **Benzoylacetessigester** $C_6H_5.CO.CH\begin{matrix}\diagup CO.CH_3 \\ \diagdown CO_2R\end{matrix}$ (v. S. 277), aus denen durch Spaltung Acetophenon und Benzoylaceton gebildet werden (v. S. 672). Ebenso entstehen aus Acetophenonbromid

$C_6H_5.CO.CH_2Br$ mit Acetessigester **Acetophenonacetessigester** $C_6H_5.CO.CH_2.CH{<}{CO.CH_3 \atop CO_2R}$, welche Acetophenonaceton bilden (s. S. 676).

Dibenzoylessigsäure $(C_6H_5.CO)_2CH.CO_2H$. Ihr Ester entsteht aus Benzoylessigester mit Benzoylchlorid (v. S. 277) und bildet ein dickes Oel. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in filzigen Nadeln und schmilzt bei 109°. Durch Kochen mit Wasser wird sie in CO_2 und **Dibenzoylmethan** $(C_6H_5.CO)_2CH_2$ gespalten. Letzteres, ein Diketon, schmilzt bei 81° und siedet über 200°. Es löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgeschieden. Durch Einwirkung von Natriumaethylat und Benzoylchlorid auf das Dibenzoylmethan entsteht **Tribenzoylmethan** $(C_6H_5.CO)_3CH$, das bei 225° schmilzt und unzersetzt sublimirt (Ber. **16**, 2135).

Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}CH.CO_2H$ (?) entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Natriumacetat und Essiganhydrid, ist in Wasser unlöslich und schmilzt gegen 245° unter Zersetzung. In Alkalien löst sie sich zu sog. **Benzoylessigcarbonsäure** $C_6H_4{<}{CO.CH_2.CO_2H \atop CO_2H}$, welche bei 90° schmilzt, unter Zersetzung in CO_2 und **Acetophenoncarbonsäure** $C_6H_4{<}{CO.CH_3 \atop CO_2H}$, **o-Acetylbenzoësäure**. Letztere entsteht auch durch Oxydation von Oxyisopropylbenzoësäure (S. 722) und schmilzt bei 115°. Die beiden letzteren Säuren verbinden sich als Ketonsäuren mit Hydroxylamin (Ber. **16**, 1993).

Aehnliche Ketonsäuren bildet Phtalsäureanhydrid auch mit Propionsäure, Bernsteinsäure etc. (Ber. **14**, 919).

Chinisatinsäure $C_6H_4{<}{CO.CO.CO_2H \atop NH_2}$, o-Amidophenylmesoxalylsäure, ist durch Oxydation von $\beta\gamma$-Dioxycarbostyril mit Eisenchlorid erhalten worden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Prismen. Beim Erhitzen auf 120° geht sie in ihr Lactim das Chinisatin $C_6H_4{<}{CO.CO \atop N{=\!=}}{>}C.OH$ über, ähnlich wie aus Isatinsäure Isatin entsteht (Ber. **16**, 2219 u. **17**, 985).

Einbasische Oxysäuren.

Die aromatischen Oxysäuren, welche das Hydroxyl am Benzolkern gebunden enthalten, wie $C_6H_4(OH).CO_2H$, vereinigen den Charakter von Säuren und Phenolen und können daher als Phenolsäuren bezeichnet werden. Sie entstehen aus den Säuren beim Schmelzen ihrer Halogen- oder Sulfosubstitutionsproducte mit Alkalien, oder durch Einwirkung

von salpetriger Säure auf die Amidosäuren. Aus den homologen Phenolen (wie $C_6H_4(OH).CH_3$) und aus den Oxyaldehyden (wie $C_6H_4(OH).CHO$) können sie durch Schmelzen mit Alkalien gewonnen werden (v. S. 671). Synthetisch werden sie aus den Phenolen durch Einwirkung von Natrium und CO_2 oder durch Kochen mit CCl_4 und Alkalilauge (v. S. 687) gebildet.

Ihre Basicität (gegen Carbonate) wird durch die Zahl der Carboxylgruppen bedingt; anderseits zeigt in ihnen das Hydroxyl dasselbe Verhalten wie in den Phenolen und vermag namentlich mit starken Basen Salze zu bilden, die durch CO_2 wieder zerlegt werden. Die Orthooxysäuren sind im Unterschiede zu den Meta- und Paraverbindungen mit Wasserdampf flüchtig, werden durch Eisenchlorid violett gefärbt und lösen sich in Chloroform. Beim Erhitzen mit Kalk zerfallen alle Oxysäuren in CO_2 und Phenole (v. S. 619).

Treten die Hydroxyle dagegen in die Seitenketten ein, so deriviren arom. Oxysäuren (Alkoholsäuren), welche ganz den Oxyfettsäuren entsprechen.

Säuren $C_7H_6O_3 = C_6H_4{<}^{CO_2H}_{OH}$, Oxybenzoësäuren.

1) **Ortho-oxybenzoësäure** $C_6H_4(OH).CO_2H$ (1, 2), **Salicylsäure**, findet sich in freiem Zustande in den Blüthen von *Spiraea ulmaria*, als Methylester im Oel von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl) und anderer Gaultheriaarten, aus welchem sie durch Verseifen mit Kalilauge leicht gewonnen werden kann. Künstlich entsteht sie: durch Oxydation von Saligenin und Salicylaldehyd; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranilsäure; aus den 2 Nitro-(1, 3)brombenzoësäuren (S. 693); beim Schmelzen von Orthochlor- und -Brombenzoësäure, von Orthotoluolsulfosäure und Orthokresol mit Alkalien; ferner aus Phenol mittelst CO_2 oder Chlorkohlensäureester und Natrium oder mittelst CCl_4 und Natronlauge (vgl. S. 619). Besonders bemerkenswerth ist ihre Bildung bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Phenolnatrium, eine Methode, welche gegenwärtig zur fabrikmässigen Darstellung der Salicylsäure dient — Kolbe. Erhitzt man trockenes Phenolnatrium in einem Strom von Kohlendioxyd,

so wird letzteres absorbirt, es destillirt Phenol über und hinterbleibt Dinatriumsalicylat:

$$2C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\langle{}^{ONa}_{CO_2Na} + C_6H_5.OH.$$

Die Reaction findet schon unter 100° statt, am raschesten bei 170—180° und bleibt dieselbe bis 300°, wo Zersetzung des Natriumsalicylates eintritt. Ganz in derselben Weise verläuft die Reaction beim Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäurestrom bis auf 150°; wenn man aber höher erhitzt, so entsteht neben dem Dikaliumsalz der Salicylsäure zugleich das Salz der isomeren Paraoxybenzoësäure, und zwar letzteres mit zunehmender Temperatur in immer reichlicherer Menge, bei 220° aber ausschliesslich. Eine ähnliche Umwandlung erleidet das primäre Kaliumsalz der Salicylsäure bei 220°; es destillirt Phenol über und hinterbleibt das Dikaliumsalz der Paraoxybenzoësäure:

$$2C_6H_4\langle{}^{OH}_{CO_2K} = C_6H_4\langle{}^{OK}_{CO_2K} + C_6H_5.OH + CO_2.$$

Das Natriumsalz zersetzt sich in derselben Weise, bildet aber nicht Paraoxybenzoësäure, sondern Dinatriumsalicylat. Erhitzt man dagegen das primäre Natriumsalz der Paraoxybenzoësäure auf 280—290° im CO_2-Strom, so entsteht umgekehrt (neben Phenol) Dinatriumsalicylat. Es illustrirt dies in auffallender Weise das verschiedene Verhalten von Kali und Natron beim Schmelzen. Die Salze der Erden und der Schwermetalle erleiden keine Umlagerung.

Ein anderes ähnliches Verfahren zur technischen Darstellung von Salicylsäure (von Hentschel) besteht im Erhitzen von Phenolcarbonat (S. 623) mit Aetznatron auf 200°, wobei Phenol übergeht und Natriumsalicylat hinterbleibt:

$$(C_6H_5.O)_2CO + NaOH = C_6H_4(OH).CO_2Na + C_6H_5.OH.$$

Bei Anwendung von Natriumaethylat entsteht Phenolaethylaether etc.

Die Salicylsäure bildet farblose vierseitige Prismen und krystallisirt leicht aus heissem Wasser in langen Nadeln. Sie löst sich bei 15° in 400 Th., bei 100° in 12 Th. Wasser; in Chloroform ist sie leicht löslich. Schmilzt bei 155—156° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln; bei raschem Erhitzen (oder mit Wasser auf 220°, leichter mit Salzsäure) zerfällt sie in CO_2 und Phenol. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie wirkt stark antiseptisch und findet daher vielfache Anwendung. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Barytwasser werden

beide Hydroxylwasserstoffe durch Baryum ersetzt und scheidet sich das basische Salz

$$C_6H_4<^{CO_2}_{O}>Ba + 2H_2O$$

in Blättchen aus. Beim Kochen mit Kalkwasser wird das basische Kalksalz als unlösliches Pulver gefällt; es dient dieses Verhalten zur Trennung der Salicylsäure von den beiden andern Oxybenzoësäuren. Die Halogene wirken leicht auf Salicylsäure ein, unter Bildung von Substitutionsproducten. Beim Nitriren entstehen 3 Nitrosalicylsäuren.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Salicylsäure entsteht das Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$, ein bei 240° siedendes Oel, welches mit heissem Wasser Orthochlorbenzoësäure bildet (vgl. S. 344).

Durch PCl_3O entsteht das sog. Salicylid $C_7H_4O_2$ $= C_6H_4<^{CO}_{O}>$ (?), welches in glänzenden Blättchen krystallisirt, und gegen 195° schmilzt. Beim Kochen mit Alkalien wird es wieder in Salicylsäure verwandelt.

Ester der Salicylsäure entstehen nach dem allgemeinen Verfahren, durch Einleiten von HCl in die alkoholischen Lösungen. Der Methylester $C_6H_4(OH).CO_2.CH_3$ bildet den Hauptbestandtheil des Wintergrünöls (von Gaultheria procumbens). Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 224° (corr.) siedet; sp. Gew. 1,197 bei 0°. Löst sich in Alkalien zu wenig beständigen Phenolsalzen. Eisenchlorid färbt ihn violett. Der Aethylester $C_6H_4(OH)CO_2.C_2H_5$ bildet eine bei 223° siedende Flüssigkeit.

Erwärmt man den Methylester mit alkoholischer Kalilösung und Methyljodid auf 120° (vgl. S. 621), so entsteht der Dimethylester $C_6H_4<^{O.CH_3}_{CO_2.CH_3}$, ein bei 245° siedendes Oel. Durch Kochen mit Kalilauge wird er verseift zu Methylalkohol und Methylsalicylsäure $C_6H_4<^{O.CH_3}_{CO_2H}$, welche grosse, bei 98° schmelzende Tafeln bildet. Sie löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit 200° zerfällt sie in CO_2 und Anisol $C_6H_5.O.CH_3$.

Ganz in derselben Weise entstehen Salicylsäure-diaethylester bei 259° siedend, und Aethylsalicylsäure; letztere schmilzt bei 19,5° und zerfällt bei 300° in CO_2 und Aethylphenol $C_6H_5.O.C_2H_5$.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure entsteht Acetyl-salicylsäure $C_6H_4(O.C_2H_3O).CO_2H$, die in feinen Nadeln krystallisirt und bei 218° schmilzt.

2) **Gew. oder Meta-oxybenzoësäure** $C_6H_4<^{OH}_{CO_2H}$ (1, 3) ent-

steht: durch Einwirkung von salpetriger Säure auf gew. (1, 3)-Amidobenzoësäure; durch Schmelzen von (1, 3)-Chlor-, Brom-, Jod- und Sulfo-benzoësäure und von Metakresol mit Kalihydrat; ferner aus Metacyanphenol. Sie krystallisirt gewöhnlich aus feinen Warzen, die aus mikroskopischen Blättchen bestehen, löst sich in 260 Th. Wasser von 0°, leicht in heissem Wasser. Schmilzt bei 200° und sublimirt unzersetzt. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt sie in CO_2 und Phenol.

Der Aethylester $C_6H_4(OH).CO_2.C_2H_5$ krystallisirt in Tafeln, löst sich in heissem Wasser, schmilzt bei 72° und siedet bei 282°. Beim Erhitzen von Metaoxybenzoësäure mit CH_3J (2 Mol.) und Kalihydrat (2 Mol.) auf 140° entsteht der Dimethylester $C_6H_4(O.CH_3)CO_2.CH_3$, aus welchem durch Kochen mit Kalilauge Methylmetaoxybenzoësäure $C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$ gewonnen wird. Letztere entsteht auch aus Metabromphenol-methylaether $C_6H_4Br.O.CH_3$ mittelst Natrium und CO_2, krystallisirt in glänzenden Schuppen, ist in heissem Wasser leicht löslich, schmilzt bei 107° und sublimirt unzersetzt.

3) **Paraoxybenzoësäure** $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$ (1, 4) entsteht aus Parachlor-, brom-, jod- und Sulfobenzoësäure, wie auch aus vielen Harzen beim Schmelzen mit Kalihydrat; ferner aus Paraamidobenzoësäure durch salpetrige Säure und aus Phenol mittelst Chlorkohlenstoff und Natronlauge (neben Salicylsäure). Bemerkenswerth ist ihre Bildung beim Erhitzen von Kaliumphenol im CO_2-Strom bei 220° (S. 712), nach welchem Verfahren sie auch am besten gewonnen wird (Journ. pract. Chem. **16**, 36).

Die Paraoxybenzoësäure krystallisirt aus Wasser in monoklinen Prismen mit 1 Mol. H_2O, welches sie bei 100° verliert. Sie ist in Wasser etwas leichter löslich als die Salicylsäure (in 580 Th. bei 0°) und schmilzt bei 210° unter theilweiser Zersetzung in CO_2 und Phenol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, sondern giebt einen gelben amorphen Niederschlag, der sich im Ueberschuss wieder auflöst. Ihr basisches Baryumsalz $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown CO_2 \diagup\end{smallmatrix}Ba$ ist unlöslich und kann zur Trennung der Paraoxybenzoësäure von der Metasäure dienen.

Der Methylester $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2.CH_3\end{smallmatrix}$ bildet grosse Tafeln, schmilzt bei 17° und destillirt bei 283°. Der Aethylester schmilzt bei 113° und siedet gegen 297°.

Methyl-paraoxybenzoësäure $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O.CH_3 \\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$ und Aethyl-

paraoxybenzoesäure $C_6H_4\langle{}^{O.C_2H_5}_{CO_2H}$ werden auf dieselbe Weise gewonnen, wie die entsprechenden Verbindungen der beiden andern Oxybenzoësäuren; letztere schmilzt bei 195^0.

Die Methylparaoxybenzoësäure, **Anissäure** genannt, entsteht auch durch Oxydation von Anisöl und Anethol (S. 673) mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung:

$$\underset{\text{Anethol}}{C_6H_4\langle{}^{O.CH_3}_{CH:CH.CH_3}} + 2O_2 = \underset{\text{Anissäure}}{C_6H_4\langle{}^{O.CH_3}_{CO_2H}} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2};$$

ferner durch Oxydation von p-Kresolmethylaether $C_6H_4\langle{}^{O.CH_3}_{CH_3}$. Man gewinnt sie durch Oxydation von Anisöl mit Chromsäuremischung (Ann. **141**, 248).

Die Anissäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, aus Alkohol in rhombischen Prismen, schmilzt bei 185^0, sublimirt und siedet unzersetzt gegen 280^0. Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in CO_2 und Anisol $C_6H_5.O.CH_3$. Mit Salzsäure oder HJ - Säure erhitzt bildet sie Paraoxybenzoësäure (v. S. 621). Die Salze der Anissäure sind in Wasser leicht löslich und gut krystallisirbar. Durch Halogene oder durch Salpetersäure entstehen aus ihr leicht Substitutionsproducte, welche beim Destilliren mit Baryt substituirte Anisole liefern.

Säuren $C_8H_8O_3$.

1) **Oxytoluylsäuren** $C_6H_3(CH_3)\langle{}^{OH}_{CO_2H}$, **Kresotinsäuren.** Alle 10 möglichen Isomeren sind bekannt (s. Ber. **16**, 1966). Sie entstehen aus den isomeren Toluylsäuren $C_6H_4(CH_3).CO_2H$, indem 1 H-Atom des Benzolrestes durch Hydroxyl ersetzt wird; ferner aus den isomeren Kresolen $C_6H_4(CH_3).OH$ durch Einführung von CO_2H, bei der Einwirkung von Natrium und CO_2 oder mittelst der Chlorkohlenstoffreaction (vgl. S. 687). Ferner können sie auch durch Oxydation (Schmelzen mit Aetzkali) ihrer Aldehyde $C_6H_3(CH_3)(OH).CHO$ gebildet werden, welche aus den Kresolen mittelst der Chloroformreaction entstehen. Diejenigen Isomeren, in welchen das Hydroxyl zum Carboxyl sich in der Orthostellung befindet (4 Isomere), werden ähnlich der Salicylsäure durch Eisenchlorid intensiv *violett* gefärbt, sind in kaltem Chloroform leicht löslich und mit Wasserdampf flüchtig. Beim Glühen mit Kalk werden alle Oxytoluylsäuren, einige (namentlich die Orthooxysäuren) auch beim

Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200°, in CO_2 und die entsprechenden Kresole $C_6H_4(CH_3).OH$ gespalten.

2) **Oxyphenylessigsäuren** $C_6H_4\langle^{OH}_{CH_2.CO_2H}$, Oxy-alphatoluylsäuren. Die p- und m-Säure können aus den entsprechenden Amidophenylessigsäuren $C_6H_4(NH_2).CH_2.CO_2H$ (S. 702) durch Diazotirung, ferner aus den Oxybenzylcyaniden $C_6H_4(OH).CH_2.CN$ (S. 681) erhalten werden.

o-*Oxyphenylessigsäure* ist aus der Isatinsäure (resp. Isatin) (S. 708) erhalten worden. Durch Diazotirung von Isatin entsteht zunächst Oxyphenylglyoxylsäure $C_6H_4(OH).CO.CO_2H$, aus der durch Natriumamalgam o-Oxymandelsäure $C_6H_4(OH).CH(OH).CO_2H$ entsteht. Letztere giebt dann durch Kochen mit HJ-Säure die o-Oxyphenylessigsäure, welche bei 137° schmilzt. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Beim Destilliren geht sie, als γ-Oxysäure, in ihr Lacton $C_6H_4\langle^{O}_{CH_2.CO}\rangle$ über, das bei 49° schmilzt und gegen 236° siedet (Ber. **17**, 975).

m-*Oxyphenylessigsäure* (s. o.) schmilzt bei 129°. p-*Oxyphenylessigsäure* findet sich im Harn und entsteht auch durch Spaltung von Eiweisskörpern. Sie krystallisirt in flachen Nadeln, schmilzt bei 148° und wird durch Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt. Mit Kalk destillirt zerfällt sie in CO_2 und p-Kresol $C_6H_4(CH_3).OH$.

3) **Oxymethylbenzoësäuren** $C_6H_4\langle^{CH_2.OH}_{CO_2H}$. Die Orthosäure wird aus ihren Salzen (erhalten durch Kochen von Phtalid mit Alkalien) durch Mineralsäuren als ein Pulver gefällt, das bei 118° schmilzt, unter Zersetzung in Wasser und Phtalid. Sie stellt eine γ-Oxysäure dar und vermag daher durch Wasserabspaltung ein Lacton zu bilden (schon beim Kochen mit Wasser):

$$C_6H_4\langle^{CH_2.OH}_{CO.OH} = C_6H_4\langle^{CH_2}_{CO}\rangle O + H_2O.$$

Das Lacton $C_8H_6O_2$, **Phtalid** genannt, wird aus Phtalsäurechlorid durch Einwirkung von HJ-Säure oder Zink und Salzsäure gewonnen (Ber. **10**, 1445) und entsteht ferner aus Orthotolylenchlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ beim Kochen mit Wasser und Bleinitrat. Es gleicht ganz den Lactonen und ist in kaltem Wasser wenig löslich. Krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in Nadeln oder Tafeln, schmilzt bei 73° und sublimirt. Beim Kochen mit HJ-Säure wird es zu o-Toluylsäure reducirt; durch Oxydation mit Chamäleon entsteht Phtalsäure. Durch Natriumamalgam wird es zu Hydrophtalid $C_6H_4\langle^{CH_2}_{CH(OH)}\rangle O$ reducirt. Aehnlich werden auch Benzoësäureester reducirt (Ber. **11**, 239).

4) **Phenylglycolsäure, Mandelsäure** $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ ist

zuerst aus Amygdalin (S. 664) beim Erhitzen mit Salzsäure erhalten worden und entsteht auch direct synthetisch aus Benzaldehyd bei der Einwirkung von CNH und Salzsäure, durch Umwandlung des zunächst gebildeten Oxycyanides:

$$C_6H_5.CH(OH).CN + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CO_2H + NH_3.$$

Ferner entsteht sie aus Benzoylameisensäure (S. 707) durch Reduction mit Natriumamalgam, und aus Phenylchloressigsäure (S. 701) beim Kochen mit Alkalien.

Man gewinnt sie aus dem Oxycyanide durch Kochen mit conc. Salzsäure oder Erhitzen mit Schwefelsäure, die mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt ist. Oder man führt das Oxycyanid durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° zunächst in Phenylchloressigsäure über und kocht letztere mit Alkalien (Ber. **14**, 239). Das Oxycyanid $C_6H_5.CH(OH).CN$ wird durch längeres Digeriren von Benzaldehyd mit $20^0/_0$iger Blausäure erhalten (vgl. S. 341) oder indem man zu dem mit Eis gekühlten Gemenge von Benzaldehyd mit Aether und gepulvertem Cyankalium (1 Mol.) allmählich conc. Salzsäure (1 Mol.) unter beständigem Schütteln zufliessen lässt (Ber. **14**, 239 u. 1965). Das Oxycyanid bildet ein nach Blausäure und Bittermandelöl riechendes gelbes Oel, das bei —10° erstarrt und sich beim Erhitzen zersetzt.

Die natürliche, aus Amygdalin erhaltene Mandelsäure ist optisch activ, und zwar linksdrehend, bildet glänzende Krystalle und schmilzt bei 132,8°. Die synthetische Mandelsäure, aus Benzaldehyd, auch Paramandelsäure genannt, ist optisch inactiv, krystallisirt in rhombischen Tafeln oder Prismen und schmilzt bei 118°. Sie ist in Wasser leichter löslich als die Linksmandelsäure (100 Th. Wasser lösen bei 20° von der ersteren 15,9 Th., von der letzteren 8,6 Th.). In chemischer Beziehung zeigen beide Säuren (ähnlich den Weinsäuren etc.) das gleiche Verhalten. Durch verdünnte Salpetersäure werden sie zunächst in Benzoylameisensäure, durch stärkere Oxydation in Benzoësäure übergeführt. Beim Erhitzen mit HJ-Säure bilden sie Phenylessigsäure, mit HBr- und HCl-Säure Phenylchlor(brom)-essigsäure. Isomer mit der Mandelsäure ist die Phenylglycolsäure (s. S. 623).

Die inactive oder Paramandelsäure besteht, ähnlich der Traubensäure, aus Rechts- und Linksmandelsäure (s. S. 48). Durch Gährung mit *Penicillium glaucum* wird letztere zerstört und es hinterbleibt Rechtsmandelsäure, die in ihren physikalischen Eigen-

schaften der sog. natürlichen Linksmandelsäure völlig gleich ist, nur dass sie um gleichviel nach rechts dreht. Durch einen *Schizomyceten* (Vibrio?) wird dagegen aus Paramandelsäure Linksmandelsäure gebildet (Ber. **17**, 2723). Eine directe Spaltung von Paramandelsäure in Rechts- und Linksmandelsäure kann durch Krystallisation des Cinchoninsalzes bewirkt werden. Mengt man Rechts- und Linksmandelsäure (moleculare Mengen), so resultirt inactive Paramandelsäure. Erhitzt man Rechts- oder Linksmandelsäure im Rohr auf 160°, so werden sie in inactive Mandelsäure umgewandelt.

Von substituirten Mandelsäuren ist nur die

o-Amidomandelsäure $C_6H_4\langle{}^{CH(OH).CO_2H}_{NH_2}$, Hydrindinsäure,

bekannt. Dieselbe ist in freiem Zustande nicht beständig, sondern geht sogleich durch Abspaltung von Wasser in ihr Lacton, des Dioxindol über (s. S. 701). Ihr Natriumsalz entsteht aus Isatin durch Einwirkung von NaHg und scheidet sich aus der conc. Lösung in glänzenden Krystallen $C_8H_8NaNO_3 + H_2O$ ab. Beständiger als die Amidomandelsäure ist die **Acetyl-o-amidomandelsäure** $C_6H_4\langle{}^{CH(OH).CO_2H}_{NH.CO.CH_3}$, welche aus Acetylisatinsäure (S. 708) durch Einwirkung von NaHg und aus Acetyldioxindol durch Lösen in Barytwasser gebildet wird. Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 142°. Durch Einwirkung von HJ oder NaHg zerfällt sie in Essigsäure und Oxindol, das Anhydrid der o-Amidophenylessigsäure (s. S. 702).

Säuren $C_9H_{10}O_3$.

1) **Oxyaethylbenzoësäure** $C_6H_4\langle{}^{CH(OH).CH_3}_{CO_2H}$ (ortho) entsteht aus der Acetophenoncarbonsäure (S. 710) durch Natriumamalgam und giebt ein Lacton, das unter 0° erstarrt (Ber. **10**, 2205).

2) **Oxymesitylensäure** $C_6H_2(CH_3)_2\langle{}^{OH}_{CO_2H}$ ($CO_2H:OH = 1:2$) entsteht aus Mesitylensulfosäure beim Schmelzen mit Aetzkali und aus Amidomesitylensäure mittelst salpetriger Säure. Sie schmilzt bei 179° und wird als Orthooxysäure durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

3) Oxyphenylpropionsäuren $C_6H_4\langle{}^{OH}_{C_2H_4.CO_2H}$. 6 Isomere.

Hydroorthocumarsäure, Melilotsäure $C_6H_4\langle{}^{OH}_{CH_2.CH_2.CO_2H}$ (1, 2) findet sich im freien Zustande und verbunden mit Cumarin im Steinklee (Melilotus officinalis) und entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cumarsäure und Cumarin (s. dieses):

$$\underset{\text{Cumarin.}}{C_9H_6O_2} + H_2O + H_2 = C_9H_{10}O_3$$

Sie krystallisirt in langen Nadeln, löst sich leicht in heissem Wasser und schmilzt bei 81⁰. Die Lösung wird durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Beim Destilliren geht sie in das δ-Lacton $C_9H_8O_2 = C_6H_4\begin{cases}O\text{———}\\C_2H_4.CO\end{cases}$ Hydrocumarin über, das bei 25⁰ schmilzt, bei 272⁰ siedet und durch Kochen mit Wasser wieder die Säure bildet. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Melilotsäure in Salicylsäure und Essigsäure; sie ist daher ein Benzolderivat der Orthoreihe. Aethylmelilotsäure $C_6H_4(O.C_2H_5).C_2H_4.CO_2H$ entsteht durch Aethylirung der Melilotsäure und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Aethylcumarsäure und Aethylcumarinsäure; sie schmilzt bei 80⁰.

Hydrometacumarsäure $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.CH_2.CO_2H\end{cases}$ (1, 3) entsteht aus Metacumarsäure mit Natriumamalgam und schmilzt bei 111⁰.

Hydroparacumarsäure $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.CH_2.CO_2H\end{cases}$ (1, 4) entsteht aus Paracumarsäure mit Natriumamalgam; ferner aus p-Amidohydrozimmtsäure (S. 705) durch salpetrige Säure und durch Fäulniss von Tyrosin. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, bildet kleine Krystalle und schmilzt bei 125⁰.

Ein Derivat der Hydroparacumarsäure ist das

Tyrosin $C_9H_{11}NO_3 = C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.CH(NH_2).CO_2H\end{cases}$ (1, 4), Oxyphenyl-α-amidopropionsäure, Oxyphenylalanin. Es findet sich in der Leber, Milz, Pancreasdrüse und in altem Käse (τυρός), und entsteht aus vielen thierischen Substanzen (Eiweiss, Horn, Haaren) beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Schmelzen mit Kali oder durch Fäulniss (neben Leucin, Asparaginsäure etc). Synthetisch ist es aus p-Amidophenylalanin (aus Phenylaethylaldehyd, s. S. 705) durch Einwirkung von 1 Mol. NO_2K auf das HCl-Salz erhalten worden. Es löst sich in 150 Th. kochenden Wassers und krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln; in Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Aether unlöslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht ein gelber Niederschlag, der nach Zusatz von mit viel Wasser verdünnter rauchender Salpetersäure beim Aufkochen dunkelroth gefärbt wird (empfindliche Reaction). Als Amidosäure verbindet sich Tyrosin mit Säuren und Basen zu Salzen. Auf 270⁰ erhitzt zer-

fällt es in CO_2 und Oxyphenylaethylamin $C_6H_4(OH).CH_2.CH_2.NH_2$. Mit KOH geschmolzen zerfällt es in Paraoxybenzoësäure, NH_3 und Essigsäure; durch Fäulniss entsteht Hydroparacumarsäure, durch salpetrige Säure p-Oxyphenylmilchsäure $C_6H_4(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$) Ann. **219**, 226).

Phloretinsäure $C_6H_4{<}^{OH}_{C_2H_4.CO_2H}$ (1, 4) entsteht zugleich mit Phloroglucin beim Erhitzen von Phloretin mit Kalilauge (s. S. 648). Sie krystallisirt in langen Prismen, ist in heissem Wasser leicht löslich und schmilzt bei 128—130°. Eisenchlorid färbt die Lösung grün. Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in CO_2 und Phlorol; beim Schmelzen mit KOH in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure. Durch Oxydation von Methylphloretinsäure entsteht Anissäure; direct lässt sich Phloretinsäure gleich den Kresolen nicht oxydiren (vgl. S. 638). Die Phloretinsäure ist daher ein Biderivat des Benzols, gehört zur Parareihe und stellt wahrscheinlich p-Oxyhydratropasäure $C_6H_4(OH).CH(CH_3)CO_2H$ dar.

4) Phenyloxypropionsäuren $C_6H_5.C_2H_3(OH).CO_2H$. 4 Isomere:

1) $C_6H_5.C(OH){<}^{CH_3}_{CO_2H}$ α-Phenylmilchsäure Atrolactinsäure	2) $C_6H_5.CH{<}^{CH_2.OH}_{CO_2H}$ α-Phenylhydracrylsäure Tropasäure
3) $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ β-Phenylmilchsäure	4) $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$ β-Phenylhydracrylsäure.

1. Die sog. **Atrolactinsäure** entsteht aus α-Bromhydratropasäure (S. 706) beim Kochen mit Sodalösung, und aus Hydratropasäure durch Oxydation mit Chamäleon. Synthetisch wird sie aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mittelst CNH und Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure erhalten; beim Kochen des Cyanides mit conc. Salzsäure entsteht β-Chlorhydratropasäure (S. 706) (vgl. Ber. **14**, 1352 u. 1980). Sie ist in Wasser leicht löslich. krystallisirt mit $1/2$ Mol. H_2O in Nadeln oder Tafeln und verliert das Wasser bei 80—85°. Schmilzt wasserhaltig bei 91°, wasserfrei bei 93°. Bleibt beim Erhitzen mit Barytwasser unverändert, zerfällt aber mit conc. Salzsäure gekocht in Wasser und Atropasäure.

2. **Tropasäure**, aus den Alkaloiden Atropin und Belladonin beim Erwärmen mit Barytwasser erhalten, entsteht künstlich aus β-Chlorhydratropasäure (S. 706) beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung (Ann. **209**, 25). Sie ist in Wasser schwerer löslich, krystallisirt in Nadeln oder Tafeln und schmilzt bei 117°. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Wasser und Atropasäure.

3. **β-Phenylmilchsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$, Benzylglycolsäure, entsteht aus Phenylacthylaldehyd (S. 669) mittelst CNH und Salzsäure, und aus Benzyltartronsäure $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$ beim Erhitzen auf 180°. Krystallisirt aus Wasser in grossen Prismen,

schmilzt bei 97° und zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt bei 130° in Phenylaethylaldehyd und Ameisensäure. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

4. **β-Phenylhydracrylsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$, gew. Phenylmilchsäure genannt, entsteht aus β-Bromhydrozimmtsäure (S. 704) beim Kochen mit Wasser, ferner aus Zimmtsäure durch Addition von unterchloriger Säure:

$$C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H + ClOH = C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$$

und Reduction der so gebildeten gechlorten Säure mit Natriumamalgam. Sie ist in kaltem Wasser leicht löslich und schmilzt bei 94°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie (ähnlich den β-Oxysäuren) schon bei 100° in H_2O und Zimmtsäure (neben wenig Styrol) (Ber. **13**, 304). Beim Erwärmen mit den Haloidsäuren bildet sie Phenyl-β-halogenpropionsäuren (S. 704).

Phenylhalogenmilchsäuren (v. S. 358).

$C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ und $C_6H_5.CHBr.CH(OH).CO_2H$
sog. Phenyl-α-chlormilchsäure Phenyl-β-brommilchsäure.

Die sog. **Phenyl-α-chlormilchsäure** entsteht aus Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung (s. oben und Ann. **219**, 184). Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das im Exsiccator entweicht; schmilzt wasserhaltig bei 79°, wasserfrei bei 104°. Die sog. **Phenyl-α-brommilchsäure** entsteht aus Zimmtsäure-dibromid (S. 704) beim Kochen mit Wasser, krystallisirt mit 1 H_2O in Blättchen, schmilzt gegen 121°, verliert das Krystallwasser und schmilzt dann bei 125°. Beide Säuren geben beim Kochen mit Alkalien Phenylaethylaldehyd (S. 669) neben β-Phenylglycerinsäure (s. Ann. **219**, 180).

Phenyl-β-brommilchsäure (s. oben) entsteht durch Einwirkung von HBr-Säure auf β-Phenylglycerinsäure (S. 728) und ist nicht näher beschrieben (s. Ber. **16**, 2820).

Nitrophenylmilchsäuren $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$.

Alle drei Isomere (o-, m- und p-) entstehen aus den 3 Nitrozimmtsäuren durch Addition von HBr und Einwirkung von Alkalien, wobei in der Kälte zugleich ihre β-Lactone (v. S. 348) $C_6H_4(NO_2).CH\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle CO$ gebildet werden (s. Ber. **16**, 2209, **17**, 595). Die Orthonitrosäure entsteht auch durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd durch wenig Barytwasser und Oxydation des so zunächst gebildeten Aldehydes mit Silberoxyd (Ber. **16**, 2206). Sie schmilzt bei 126° und bildet beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° o-Nitrozimmtsäure. Ihr β-Lacton schmilzt bei 124° und zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und o-Nitrostyrol; durch Reduction bildet es Hydrocarbostyril.

Die Metanitrosäure schmilzt bei 105°, ihr β-Lacton bei

98⁰. Die **Paranitrosäure** schmilzt bei 132⁰, ihr Lacton bei 92⁰. Durch Erhitzen der 3 Nitrosäuren mit alkoh. Zinkchlorid entstehen nicht ihre Lactone, sondern ihre Ester (Ber. **17**, 1659).

Im Anschluss an die Phenylmilchsäuren seien hier die Phenylglycidsäure und die Phenyloxyacrylsäuren erwähnt.

Phenylglycidsäure $C_6H_5.\underset{\diagdown O \diagup}{CH.CH}.CO_2H$ (vgl. S. 454) scheint der Körper zu sein, welcher aus der Benzoylimidozimmtsäure durch Spaltung erhalten wird (s. Ber. **16**, 2815, **17**, 1616); ferner entsteht sie aus Phenyl-β-brommilchsäure (neben α-Oxyzimmtsäure, s. unten). Sie ist sehr beständig, schmilzt bei 155⁰ und wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Sie verbindet sich nicht mit HBr oder Wasser. Mit Natriumamalgam bildet sie β-Phenylhydracrylsäure.

Phenyloxyacrylsäuren, Oxyzimmtsäuren

$$\underset{\alpha\text{-Oxysäure}}{C_6H_5.CH{:}C(OH).CO_2H} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Oxysäure.}}{C_6H_5.C(OH){:}CH.CO_2H}$$

Beide Säuren sind nur in ihren Salzen beständig; durch Säuren ausgeschieden zersetzen sie sich leicht, unter Bildung von Phenylaethylaldehyd und β-Phenylglycerinsäure (S. 728). Die α-**Oxysäure** (ihr Kaliumsalz) entsteht aus Phenyl-β-brommilchsäure mit alkoh. Kali. Ihr Aether bildet mit HgNa β-Phenylmilchsäure. Das aus Phenyl-α-brommilchsäure (neben Phenylglycidsäure) entstehende Salz der β-Oxysäure ist identisch mit dem phenyloxyacrylsauren Salz (früher für Phenylglycidsäure gehalten) von Glaser (s. Ber. **16**, 2823).

o-Nitrophenyl-oxyacrylsäure $C_6H_4(NO_2).C(OH){:}CH.CO_2H$ (?), aus o-Nitrozimmtsäure, bildet beim Schmelzen Indigo (Ber. **13**, 2262). Beim Kochen mit Wasser giebt sie Anthranil (S. 654) und Anthroxanaldehyd.

Säuren $C_{10}H_{12}O_3$.

Phenyl-γ-oxybuttersäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ wird aus ihren Salzen in der Kälte durch Salzsäure gefällt und schmilzt bei 75⁰ unter Spaltung in Wasser und ihr Lacton — das **Phenylbutyrolacton** $C_{10}H_{10}O_2$. Letzteres entsteht aus Phenylbrombuttersäure (aus Isophenylcrotonsäure) durch Sodalösung, schmilzt bei 37⁰ und siedet bei 306⁰ (Ann. **216**, 103).

Oxypropylbenzoësäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(OH)(CH_3)_2 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, Oxycuminsäure, entsteht aus Cuminsäure (S. 707) durch Hydroxylirung des Isopropyl bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (v. S. 340). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen Prismen und schmilzt bei 156⁰. Ihre Sulfosäure entsteht in gleicher Weise aus p-Cymol- und p-Isocymolsulfosäure (S. 541) mit $KMnO_4$ (v. Ber. **14**, 2391).

Beim Kochen mit Salzsäure geht sie unter Wasserabspaltung in **Propenylbenzoësäure** $C_6H_4\langle{C(CH_3):CH_2 \atop CO_2H}$ über, die bei 161° schmilzt. In gleicher Weise entstehen aus Nitrocuminsäure **Nitrooxypropylbenzoësäure** und **Nitropropenylbenzoësäure** und durch Reduction der letzteren die Amidosäuren. Die Amidooxypropylbenzoësäure bildet die Cumazonsäure-verbindungen (s. Ber. **16**, 2577, **17**, 1303), welche den Aethenylamidophenolen (S. 633) analog constituirt sind. Durch Einwirkung von salpetriger Säure bildet die Amidooxypropenylbenzoësäure Methylcinnolincarbonsäure (s. Ber. **17**, 724).

Einbasische Dioxysäuren.

1) Dioxybenzoësäuren $C_7H_6O_4 = C_6H_3(OH)_2.CO_2H$. Dieselben werden auch als Carbonsäuren der entsprechenden Dioxybenzole $C_6H_4(OH)_2$ (Resorcin, Pyrocatechin, Hydrochinon) bezeichnet, indem sie aus letzteren durch directe Einführung von CO_2H (beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat, s. S. 685) oder durch Oxydation der entsprechenden Aldehyde $C_6H_3(OH)_2.CHO$ (S. 673) gebildet werden können. Drei der 6 möglichen Isomeren deriviren vom Resorcin (1, 3), zwei vom Pyrocatechin (1, 2), eine von Hydrochinon (1, 4). Umgekehrt entstehen aus ihnen durch Abspaltung von CO_2 wieder die Dioxybenzole.

1) **Symm. Dioxybenzoësäure** (1, 3, 5), α-Resorcylsäure, welche dem Orcin (S. 644) entspricht, entsteht aus α-Disulfobenzoësäure (S. 698) beim Schmelzen mit KOH. Sie krystallisirt mit $1^1/_2\ H_2O$, schmilzt bei 233° und bildet durch Abspaltung von CO_2 Resorcin. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt. Beim Destilliren oder Erhitzen mit Schwefelsäure auf 130° bildet sie Anthrachryson, ein Derivat des Anthracens. Ihr Dimethylaether $C_6H_3(O.CH_3)_2.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Dimethylorcin und schmilzt bei 176°.

2) **β-Resorcylsäure** (1, 2, 4—CO_2H in 1) entsteht aus Resorcin beim Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak (S. 685), ferner aus β-Disulfobenzoësäure (S. 698), aus β-Resorcylaldehyd (und aus Umbelliferon) beim Schmelzen mit KOH. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt mit $^1/_2$, $2^1/_2$ (und 3) Mol. Wasser in feinen Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 205° und zerfällt in CO_2 und Resorcin. Durch Eisenchlorid wird sie dunkelroth gefärbt.

3) **γ-Resorcylsäure** (1, 2, 6—CO_2H in 1), neben β-Resorcylsäure aus Resorcin mit Ammoniumcarbonat entstehend (Ber. **13**, 2380), zersetzt sich über 150° in CO_2 und Resorcin, und wird durch

Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Sie reducirt beim Erwärmen alkal. Kupferlösung und ammoniak. Silberlösung.

4) **Hydrochinoncarbonsäure** (1, 4, CO_2H), Oxysalicylsäure, ist zuerst aus Gentisin erhalten worden, daher auch Gentisinsäure genannt. Sie entsteht aus Brom-, p-Jod- und Amidosalicylsäure, ferner aus Hydrochinon mit Kaliumdicarbonatlösung und aus Gentisinaldehyd (aus Hydrochinon) beim Schmelzen mit KOH (Ber. **14**, 1988). Sie schmilzt bei 197° und zerfällt gegen 215° in CO_2 und Hydrochinon. Wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt und reducirt beim Erwärmen alkal. Kupfer- und amm. Silberlösung. Durch Oxydation bildet sie eine gelb gefärbte Säure, die durch Reductionsmittel wieder entfärbt wird und wahrscheinlich die Chinoncarbonsäure $C_6H_3(O_2).CO_2H$ darstellt.

5) **Pyrocatechin-orthocarbonsäure** (1, 2, 3—CO_2 in 1) entsteht aus m-Jodsalicylsäure beim Schmelzen mit KOH, und aus Brenzcatechin beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 140° (neben Protocatechusäure). Sie krystallisirt in feinen Nadeln (mit $2\,H_2O$), wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt, schmilzt bei 204° und zerfällt weiter in CO_2 und Brenzcatechin (Ber. **16**, 81, Ann. **220**, 117).

6) **Protocatechusäure** $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\CO_2H\end{cases}$ (1, 3, 4—CO_2H in 1), Pyrocatechin-paracarbonsäure, entsteht aus vielen Triderivaten des Benzols (wie Brom- und Jodparaoxybenzoësäure, Bromanissäure, Para- und Metakresolsulfosäure, Eugenol, Catechin), wie auch aus verschiedenen Harzen (Benzoë, Asa foetida, Myrrha) beim Schmelzen mit Kalihydrat (gewöhnlich zugleich neben Paraoxybenzoësäure; ferner aus Hydrochinon beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat (neben Pyrocatechin-orthocarbonsäure) und durch Einwirkung von Brom auf wässerige Chinasäure. Man gewinnt sie am leichtesten aus Kino (S. 731) durch Eintragen in geschmolzenes Aetznatron (Ann. **177**, 188). Sie krystallisirt mit $1H_2O$ in glänzenden Nadeln oder Blättchen und löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Bei 100° verliert sie das Krystallwasser, schmilzt bei 199° und zersetzt sich weiter in CO_2 und Pyrocatechin. Eisenchlorid färbt die Lösung grün; nach Zusatz sehr verdünnter Sodalösung wird sie blau, später roth (ähnlich reagiren alle Derivate mit dem Protocatechusäurerest $(OH)_2C$ — Ber. **14**, 958). Eisenoxydulsalze färben ihre Salzlösungen violett. Sie reducirt ammoniak. Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung.

Beim Kochen mit wässeriger Arsensäure entsteht Diprotocatechusäure $C_{14}H_{10}O_7$, eine Gerbsäure, die der gew. Gerbsäure sehr ähnlich ist, aber durch Eisenoxyd grün gefärbt wird.

Durch Erhitzen mit Kalilauge und CH_3J oder C_2H_5J entstehen Dimethyl- und Diaethyl-protocatechusäure.

Die **Dimethyl-protocatechusäure** $C_6H_3\begin{cases}(O.CH_3)_2\\CO_2H\end{cases}$ entsteht auch aus Dimethyl-protocatechualdehyd (S. 675), Methylkreosol (S. 646) und Methyleugenol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Sie bildet die sog. Veratrumsäure $C_9H_{10}O_4$, welche zugleich mit Veratrin (s. die Alkaloide) im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) enthalten ist. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 179,5° schmelzen. Mit Salzsäure auf 150° erhitzt, bildet sie durch Abspaltung einer Methylgruppe die beiden Monomethylverbindungen. Mit Kalk oder Baryt erwärmt zerfällt sie in CO_2 und Dimethyl-pyrocatechin (S. 642).

Die Diaethylprotocatechusäure schmilzt bei 149°.

Monomethyl-protocatechusäuren $C_8H_8O_4$:

$$1)\ C_6H_3\begin{cases}CO_2H & (1)\\O.CH_3 & (3)\\OH & (4)\end{cases}\quad \text{und}\quad 2)\ C_6H_3\begin{cases}CO_2H & (1)\\OH & (3).\\O.CH_3 & (4)\end{cases}$$

Die erstere Verbindung bildet die **Vanillinsäure**, welche durch energische Oxydation ihres Aldehydes Vanillin (und von Coniferin — S. 674), ferner von Aceteugenol, Acetferulasäure und Acet-homovanillinsäure mittelst Kaliumpermanganat erhalten wird (vergl. S. 726). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 211° und ist sublimirbar. Mit Salzsäure auf 150° erhitzt zerfällt sie in Methylchlorid und Protocatechusäure; mit Kalk destillirt bildet sie Guajacol. Durch Methylirung bildet sie Dimethylprotocatechusäure, aus welcher sie durch partielle Entmethylirung wieder erhalten werden kann.

Die isomere Monomethyl-protocatechusäure (Formel 2), **Isovanillinsäure** genannt, zuerst aus Hemipinsäure erhalten, entsteht neben der Vanillinsäure durch Methylirung der Protocatechusäure oder durch Entmethylirung der Dimethyl-protocatechusäure; ferner durch Oxydation von Hesperitinsäure. Sie schmilzt bei 250°.

In naher Beziehung zu der Vanillinsäure stehen Coniferylalkohol (S. 674), Eugenol und Ferulasäure, welche ungesättigte Seitengruppen enthalten und daher bei den Zimmtsäureverbindungen abgehandelt werden. In naher genetischer Beziehung stehen ferner Meconin, Opiansäure und Hemipinsäure, welche bei den zweibasischen Säuren erwähnt werden.

Der Methylenaether der Protocatechusäure ist die

Piperonylsäure $C_8H_6O_4 = C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!CH_2\right).CO_2H$, Methylen-pro-

tocatechusäure, welche durch Oxydation ihres Aldehydes, des Piperonals (S. 674) mit Kaliumpermanganat erhalten wird. Synthetisch entsteht sie durch Erhitzen von Protocatechusäure mit Methylenjodid und Kalilauge, und kann umgekehrt durch Erhitzen mit Salzsäure in Protocatechusäure und Kohlenstoff gespalten werden. Sie sublimirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 228° und ist in heissem Wasser nur schwer löslich. Mit Wasser auf 210° erhitzt zerfällt sie in Pyrocatechin, CO_2 und Kohle.

Die der Piperonylsäure ganz analoge Aethylen-protocatechusäure, mittelst Aethylenbromid erhalten, schmilzt bei 133°.

Aetherderivate der Protocatechusäure mit dem dreiwerthigen Phenol Phloroglucin (S. 648) sind: **Luteolin, Maclurin** und **Catechin.** Luteolin $C_{20}H_{10}O_8$ findet sich in der *reseda luteola* und krystallisirt in feinen gelben Nadeln. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin:

$$C_{20}H_{12}O_8 + 3H_2O = 2C_7H_6O_4 + C_6H_3(OH)_3.$$

Maclurin und Catechin werden gewöhnlich zu den Gerbsäuren gerechnet (S. 731); mit Kalihydrat geschmolzen zerfallen sie ebenfalls in Protocatechusäure und Phloroglucin.

Im Anschluss an die Protocatechusäure sei die **Homoprotocatechusäure** $C_8H_8O_4$ und die **Homovanillinsäure** $C_9H_{10}O_4$ erwähnt:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2.CO_2H & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (4)\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases}CH_2.CO_2H & (1)\\ O.CH_3 & (3).\\ OH & (4)\end{cases}$$

Letztere entsteht (neben Vanillinsäure) bei gemässigter Oxydation von Aceteugenol $C_6H_3(C_3H_5)\begin{cases}O.CH_3\\ O.C_2H_3O\end{cases}$. Sie schmilzt bei 142° und giebt mit Salzsäure erhitzt die Homoprotocatechusäure, welche bei 127° schmilzt.

---

2) Säuren $C_8H_8O_4$.

Orsellinsäure $C_6H_2(CH_3)\begin{cases}(OH)_2\\ CO_2H\end{cases}$. In verschiedenen Flechten der Gattungen Roccella und Lecanora findet sich die Orsellsäure oder Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$, welche aus ihnen durch Aether oder Kalkmilch entzogen werden kann. Sie bildet im Wasser fast unlösliche Krystalle, schmilzt bei 153° und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Beim Kochen mit Kalkwasser geht sie in Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ über. Letztere bildet in Wasser leicht lösliche Prismen und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie schmilzt bei 176° und zersetzt sich in CO_2 und Orcin $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (S. 645).

Eine aetherartige Verbindung der Orsellinsäure mit Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ (S. 471) ist das Erythrin $C_{20}H_{22}O_{10}$ (Erythrinsäure). Dasselbe findet sich in der Flechte roccella fusciformis, welche zur Orseille-Fabrikation dient (S. 645), und wird derselben durch Kalkmilch entzogen. Das Erythrin krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. H_2O und ist in heissem Wasser nur schwer löslich. Durch Ammoniak wird es an der Luft roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser oder Barytwasser zerfällt es in Orsellinsäure oder Pikroerythrin:

$$C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O = C_8H_8O_4 + C_{12}H_{16}O_7.$$

Das Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$ bildet in Alkohol und Aether lösliche Krystalle und wird beim weiteren Kochen mit Barytwasser in Erythrit, Orcin und CO_2 gespalten:

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_4H_{10}O_4 + C_7H_8O_2 + CO_2.$$

Die Structur dieser Verbindungen ist folgende:

$$C_6H_2(CH_3)\begin{cases}(OH)_2\\ CO_2H\end{cases}$$

Orsellinsäure

$$O\begin{matrix}\diagup C_6H_2(CH_3)\begin{cases}OH\\ CO_2H\end{cases}\\ \diagdown C_6H_2(CH_3)\begin{cases}OH\\ CO_2H\end{cases}\end{matrix}$$

Orsellsäure
Diorsellinsäure.

$$O\begin{matrix}\diagup C_4H_6(OH)_3\\ \diagdown C_6H_2(CH_3)\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}\end{matrix}$$

Pikroerythrin
Orsellinsäure-Erythritaether

$$\begin{matrix}O\diagup C_4H_6(OH)_3\\ O\diagdown C_6H_2(CH_3).CO_2H\\ O\diagdown C_6H_2(CH_3)\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}\end{matrix}$$

Erythrin
Diorsellinsäure-Erythritaether.

---

3) Säuren $C_9H_{10}O_4$.

Hydroumbellsäure $C_6H_3(OH)_2.CH_2.CH_2\,CO_2H$ (1, 2, 4 — CH_2 in 1) mit der gleichen Stellung der Seitengruppen wie in der β-Resorcylsäure (S. 723), entsteht aus Umbellsäure $C_9H_8O_4$ und Umbelliferon $C_9H_6O_3$ (s. dieses) durch Einwirkung von Natriumamalgam. Zersetzt sich über 110^0 unter Abscheidung von Wasser und schmilzt gegen 120^0. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt und reducirt alkal. Kupfer- und Silberlösung. Mit KOH geschmolzen bildet sie Resorcin.

Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2.CO_2H\ (1)\\ OH\ \qquad\qquad (3)\\ OH\ \qquad\qquad (4)\end{cases}\quad C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2.CO_2H\\ O.CH_3\\ OH\end{cases}\quad C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2.CO_2H\\ OH\\ O.CH_3\end{cases}$$

Hydrokaffeesäure — Hydroferulasäure — Isohydroferulasäure.

Die Hydrokaffeesäure, mit derselben Stellung der Seitengruppen wie in der Protocatechusäure, entsteht aus Kaffeesäure mit Natriumamalgam, wird durch Eisenchlorid etc. wie die Protocatechusäure gefärbt (vgl. S. 724), und reducirt alk. Kupfer- und Silberlösung. Ihre der Vanillin- und Isovanillinsäure entsprechenden

Monomethylaether, **Hydroferulasäure** und **Isohydroferulasäure** genannt, entstehen aus Ferulasäure und Isoferulasäure mit Natriumamalgam; erstere schmilzt bei 90°, letztere bei 147° (Ber. 14, 965).

Everninsäure $C_9H_{10}O_4$ aus der Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ (aus der Flechte Evernia Prunastri) beim Kochen mit Baryt neben Orsellinsäure entstehend, schmilzt bei 157° und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Dioxy-alkoholsäuren $C_9H_{10}O_4$.

$C_6H_5.C(OH)\begin{matrix}\diagup CH_2.OH \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ — α-Phenylglycerinsäure

$C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ — β-Phenylglycerinsäure.

Die α-**Säure (Atroglycerinsäure)** entsteht aus Dibromhydratropasäure (S. 706) beim Kochen mit überschüssigen Alkalien; ferner aus Benzoylcarbinol (S. 659) mittelst CNH und Salzsäure (Ber. 16, 1292). Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen Warzen und schmilzt bei 146°.

Die β-**Säure (Phenylstycerinsäure)** entsteht aus Dibromhydrozimmtsäureester (S. 707), indem man mittelst benzoësaurem Silber zunächst den Dibenzoylester darstellt und letzteren verseift; ferner aus Phenyl-α-chlormilchsäure und den zwei Phenyloxyacrylsäuren (S. 722) beim Kochen mit Wasser (neben Phenylaethylaldehyd). Eine in Wasser sehr leicht lösliche, krystallinische Masse, die unter theilweiser Zersetzung gegen 117° schmilzt.

Einbasische Trioxysäuren.

Gallussäure $C_7H_6O_5 = C_6H_2(OH)_3.CO_2H$, (1, 3, 4, 5—$CO_2H$ in 1), Trioxybenzoësäure, findet sich im freien Zustande in den Galläpfeln, im Thee, in den Früchten von *Caesalpinia coriaria* (Divi-Divi), in der Granatwurzelrinde und in verschiedenen anderen Pflanzen; gebunden, meist als Glycosid, kommt sie in einigen Gerbsäuren vor. Man gewinnt sie aus der gew. Gerbsäure (Tannin) durch Kochen mit verdünnten Säuren. Künstlich entsteht sie aus Dijodsalicylsäure beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat auf 130°; ferner aus Bromdioxybenzoësäure, Bromprotocatechusäure und Veratrumsäure (S. 725) beim Schmelzen mit Kali.

Die Gallussäure derivirt, ähnlich wie die Pyrogallolcarbonsäure (S, 729), vom benachbarten Trioxybenzol (Pyrogallol); da in der letzteren das Carboxyl zu einem Hydroxyl in der Orthostellung steht und nur 2 Pyrogallolsäuren möglich sind, so stellt die Gallussäure das zweite Isomere dar (Ber. 17, 1090).

Die Gallussäure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in feinen seide-

glänzenden Nadeln. Löst sich in 3 Th. kochenden Wassers, in 130 Th. bei 12^0; sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt schwach säuerlich adstringirend. Schmilzt und zersetzt sich gegen 220^0 in CO_2 und Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$. Sie reducirt Gold- und Silbersalze (es beruht hierauf ihre Anwendung in der Photographie). Eisenchlorid fällt aus der Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Obgleich einbasisch, vermag die Gallussäure als dreiwerthiges Phenol auch mit 4 Aeq. der Metalle Salze zu bilden. Die Alkalisalze absorbiren in Lösung an der Luft Sauerstoff und färben sich braun.

Mit Acetylchlorid bildet die Gallussäure die Triacetylverbindung $C_6H_2(O.C_2H_3O)_3.CO_2H$, welche aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Der Aethylester. $C_6H_2(OH)_3.CO_2.C_2H_5$ krystallisirt mit 2$^1/_2$ Mol. H_2O und ist in Wasser löslich; wasserfrei schmilzt er gegen 150^0 und sublimirt. Die Triaethylgallussäure $C_6H_2(O.C_2H_5)_3.CO_2H$, aus Gallussäure, schmilzt bei 112^0 und bildet ein leicht lösliches Baryumsalz (Ber. **17**, 1090).

Beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure (4 Th.) auf 140^0 geht sie in Rufigallussäure $C_{14}H_8O_8$, ein Derivat des Anthracens, über (s. dieses).

Durch Oxydationsmittel, wie Arsensäure, Silberoxyd, Jod und Wasser, geht die Gallussäure in Ellagsäure $C_{14}H_8O_9$ über. Dieselbe findet sich in den Bezoarsteinen (Darmconcretionen persischer Ziegen). Man gewinnt sie aus denselben durch Kochen mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure. Die Ellagsäure scheidet sich mit 1 H_2O als krystallinisches Pulver aus und ist in Wasser unlöslich.

Isomer mit Gallussäure ist die **Pyrogallolcarbonsäure** $C_6H_2(OH)_3.CO_2H$ (1, 2, 3, 4—CO_2 in 1), welche durch Erhitzen von Pyrogallol mit kohlensaurem Ammoniak erhalten wird. Sie ist in Wasser schwerer löslich, krystallisirt mit $^1/_3$ H_2O in glänzenden Nadeln und sublimirt im CO_2-Strom unzersetzt. Wird durch Eisenchlorid violett und grünbraun gefärbt und reducirt alkal. Kupfer- und Silberlösung. Die Triaethylpyrogallolcarbonsäure $C_6H_2(O.C_2H_5)_3.CO_2H$ krystallisirt in langen glänzenden Nadeln und schmilzt bei 100,5^0. Sie entsteht auch durch Oxydation der Triaethyldaphnetinsäure (s. diese); durch Abspaltung von CO_2 bildet sie Triaethylpyrogallol (S. 648).

Eine isomere Trioxaethylbenzoësäure $C_6H_2(O.C_2H_5)_3.CO_2H$ ist aus Aesculetin erhalten worden und schmilzt bei 134^0 (Ber. **16**, 2113).

Gerbsäuren.

Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren versteht man im Pflanzenreiche sehr verbreitete Substanzen, welche in Wasser löslich, herb adstringirend schmecken, durch Eisenoxydsalze dunkelblau oder grün gefärbt werden (Tinte), Leimlösung fällen und mit thierischen Häuten (Leim) eine Verbindung eingehen (Leder). Sie dienen daher zur Lederfabrikation und zur Bereitung von Tinte. Durch neutrales essigsaures Blei werden sie aus der wässerigen Lösung gefällt.

Einige dieser Gerbsäuren scheinen Glycoside der Gallussäure, d. h. aetherartige Verbindungen derselben mit Zuckerarten zu sein; beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfallen sie in Gallussäure und Traubenzucker. Andere enthalten anstatt Traubenzucker Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$. Dagegen scheint die gew. Gerbsäure, das Tannin, wenigstens in ganz reinem Zustande, kein Glycosid, sondern Digallussäure zu sein.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bilden die Gerbsäuren meist Protocatechusäure und Phloroglucin.

Gallusgerbsäure, Tannin $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$, **Digallussäure**, findet sich in grosser Menge (gegen 50%) in den Galläpfeln (pathologischen Concretionen auf Eichenarten, *Quercus infectoria*, entstanden durch den Stich von Insekten); ferner im Sumach (*Rhus coriaria*), im Thee und in anderen Pflanzen. Künstlich entsteht sie aus Gallussäure durch Oxydation mit Silbernitrat, durch Erhitzen derselben mit $POCl_3$ auf 130° und durch Kochen mit verdünnter Arsensäure. Umgekehrt geht sie durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wieder in Gallussäure über (ohne dass Zucker auftritt):

$$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_7H_6O_5.$$

Es ist daher das reine Tannin als eine Digallussäure zu betrachten (v. Ber. 17, 1478).

Am leichtesten gewinnt man das Tannin aus den Galläpfeln. Fein zertheilte Galläpfel werden mit einem Gemenge von Aether und Alkohol in einem Extractionsapparate ausgezogen. Die Lösung trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere, wässerige, hauptsächlich Tannin enthält. Durch Verdunsten derselben erhält man das Tannin (s. Zeitschr. analyt. Chem. 11, 367).

Die reine Gallusgerbsäure ist eine farblose, glänzende, amorphe Masse, welche in Wasser leicht löslich ist, wenig

in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch viele Salze (wie Kochsalz) gefällt und kann derselben auch durch Schütteln mit Essigsäureester entzogen werden. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Durch thierische Häute wird sie der Lösung vollständig entzogen; durch Leimlösung wird sie gefällt. Es beruhen hierauf Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tannins.

Die Gerbsäure bildet meist Salze mit 2 Aeq. der Metalle, welche indess nur schwer rein zu erhalten sind. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid entsteht aus ihr eine Pentaacetylverbindung $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. Beim Erhitzen auf 210° zersetzt sie sich unter Bildung von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$.

Andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren sind nur wenig untersucht; es seien erwähnt:

Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandtheil des Kino, des ausgetrockneten Saftes von *Pterocarpus erinaceus* und *Coccoloba uvifera*. Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali bildet sie Phloroglucin.

Catechugerbsäure findet sich im Catechu, dem Extracte von *Mimosa Catechu*. Wird durch Eisenoxydsalze schmutzig grün gefällt (v. S. 725). Zugleich mit ihr ist im Catechu auch Catechin oder Catechinsäure $C_{21}H_{20}O_9$ enthalten, welches mit $5H_2O$ in glänzenden Nadeln krystallisirt (Ber. **13**, 695).

Moringagerbsäure $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$, Maclurin, findet sich im Gelbholz (*morus tinctoria*), aus welchem sie (zugleich mit Morin) durch heisses Wasser extrahirt wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Morin aus; aus der concentrirten Lösung wird durch Salzsäure das Maclurin als gelbes krystallinisches Pulver gefällt, das sich in heissem Wasser und Alkohol löst. Eisenoxydsalze färben die Lösung schwarzgrün. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin.

Das Morin $C_{13}H_8O_6 + 2H_2O$ zerfällt in Phloroglucin und Resorcin; mit Salpetersäure oxydirt bildet es β-Resorcylsäure.

Kaffeegerbsäure $C_{30}H_{18}O_{16}$ findet sich in den Kaffeebohnen und im Paraguaythee. Ihre Lösung wird durch Leim nicht gefällt; durch Eisenchlorid wird sie grün gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Kaffeesäure (siehe diese) und Zucker. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure.

Eichengerbsäure findet sich in der Eichenrinde (neben Gallussäure, Ellagsäure, Quercit, Synantrose) und bildet ein in kaltem Wasser schwer, in Essigester leichter lösliches röthliches

Pulver von der Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$. Durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in sog. Eichenroth $C_{38}H_{26}O_{17}$ verwandelt (vgl. Ber. **16**, 2710).

Chinagerbsäure findet sich, mit den Chinaalkaloïden verbunden, in der Chinarinde. Sie gleicht sehr der gew. Gallusgerbsäure, wird aber durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Zucker und Chinaroth, eine amorphe braune Substanz, die mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt.

Eine Tetraoxymonocarbonsäure ist die **Chinasäure** $C_7H_{12}O_6$, welche sich in den Chinarinden, den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut und in vielen anderen Pflanzen findet. Man gewinnt sie als Nebenproduct bei der Bereitung des Chinins, indem man Chinarinde mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt und die Alkaloide mit Kalkmilch fällt; aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Eindampfen das Kalksalz der Chinasäure aus.

Die Chinasäure krystallisirt in rhombischen Prismen und löst sich leicht in Wasser, schwer in starkem Alkohol; die wässerige Lösung ist linksdrehend. Sie schmilzt bei 162° und zersetzt sich beim weitern Erhitzen in Hydrochinon, Pyrocatechin, Benzoësäure, Phenol und andere Producte. Durch Oxydationsmittel (MnO_2 und Schwefelsäure) wird sie in Ameisensäure, CO_2 und Chinon gespalten. Bei der Gährung durch Spaltpilze zerfällt sie in Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Sie ist eine einbasische Säure und bildet leicht lösliche Salze. Das Calciumsalz $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$ krystallisirt in rhombischen Blättern, die an der Luft verwittern.

Beim Erhitzen mit conc. HJ-Säure wird die Chinasäure zu Benzoësäure reducirt:

$$C_6H_7(OH)_4.CO_2H + 2HJ = C_6H_5.CO_2H + 4H_2O + J_2.$$

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid entsteht aus ihr Chlorbenzoësäurechlorid:

$$C_6H_7(OH)_4.CO_2H + PCl_5 = C_6H_4Cl.COCl + PO_4H_3 + 3HCl + H_2O.$$

Durch Erhitzen ihres Aethylesters mit Essigsäureanhydrid entsteht der Tetraacetyl-aethylester $C_6H_7(O.C_2H_3O)_4.CO_2.C_2H_5$, welcher grosse bei 135° schmelzende Krystalle bildet. Es ist daher die Chinasäure als ein Wasserstoffadditionsproduct einer Tetraoxybenzoësäure zu betrachten: $C_6H(H_6)\begin{cases}(OH)_4\\CO_2H\end{cases}$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sie Protocatechusäure.

Zweibasische Säuren.

Säuren $C_8H_6O_4 = C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$.

1) **Phtalsäure** $C_8H_6O_4$, die Orthodicarbonsäure des Benzols, ist zuerst durch Oxydation von Naphtalin und gechlorten Naphtalinen mittelst Salpetersäure erhalten worden. Sie entsteht ferner durch Oxydation von Orthoxylol und Orthotoluylsäure mit Chamäleonlösung, von Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure oder mit MnO_2 und Schwefelsäure; ferner in geringer Menge auch durch Oxydation von Benzol und Benzoësäure. Da sie durch verdünnte Chromsäuremischung leicht zu CO_2 verbrannt wird, kann sie nicht mittelst dieses Oxydationsmittels erhalten werden (v. S. 684).

Man gewinnt sie aus Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ durch Kochen mit 10 Th. Salpetersäure (sp. Gew. 1,45) bis zur völligen Lösung. Das Naphtalintetrachlorid wird durch Eintragen eines Gemenges von Naphtalin (2 Th.) mit $KClO_3$ (1 Th.) in rohe Salzsäure (11 Th.) erhalten (Ber. 11, 735).

Sie krystallisirt in kurzen Prismen oder in Blättchen, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmilzt bei 184° (v. Ann. 200, 271) und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Phtalsäureanhydrid und Wasser. Beim Erhitzen mit viel Kalkhydrat zerfällt sie in Benzol und $2CO_2$. Erhitzt man das Kalksalz mit 1 Mol. Kalkhydrat auf 330—350°, so wird nur $1CO_2$ abgespalten und entsteht benzoësaures Calcium (v. S. 687). Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Baryumchlorid phtalsaures Baryum $C_8H_4O_4Ba$ gefällt, das in Wasser sehr schwer löslich ist.

Das durch Einwirkung von PCl_5 auf Phtalsäure entstehende sog. **Phtalylchlorid** $C_6H_4(COCl)_2$ besitzt fast allen seinen Umwandlungen nach die Constitution $C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$. Mit Zink und Salzsäure entsteht aus ihm Phtalid (S. 716), mit Benzol und $AlCl_3$ oder mit Diphenylquecksilber entsteht Phtalophenon $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)_2}_{CO}\rangle O$, mit Zinkaethyl entsteht Phtalylaethyl $C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)_2}_{CO}\rangle O$, das sich nicht mit Hydroxylamin verbindet (Ber. 17, 817). Mit Hydroxylamin entsteht aus Phtalylchlorid dieselbe Phtalylhydroxamsäure $C_6H_4\langle{}^{C(N.OH)}_{CO}\rangle O$, bei 230° schmelzend, wie aus Phtalsäure-

anhydrid. Es bildet eine bei 268° siedende Flüssigkeit und giebt beim Kochen mit Wasser Phtalsäure. Die aus Phtalylchlorid dargestellten Ester sind verschieden von den Estern der Phtalsäure (s. Ber. **16**, 860). Durch Natriumamalgam entsteht aus Phtalylchlorid (abweichend von den anderen Umwandlungen) Phtalylalkohol (S. 659).

Phtalsäureanhydrid $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$ (v. S. 401) entsteht aus Phtalsäure beim Destilliren oder Erwärmen mit Acetylchlorid. Es krystallisirt in langen prismatischen Nadeln, schmilzt bei 128° und siedet bei 277°. Mit Hydroxylamin bildet es Phtalylhydroxamsäure (s. o. u. Ber. **16**, 1781). Ferner bildet es leicht verschiedenartige Condensationsproducte, so mit Fettsäuren (v. S. 710), und mit Benzolkohlenwasserstoffen (s. Benzoylbenzoësäure), und giebt mit den Phenolen die wichtigen Phtaleïnfarbstoffe. Ueber die Condensation mit Acetessigester und Malonsäureester s. Ber. **17**, 1389).

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung von Phtalsäure und Soda entsteht die Dihydrophtalsäure $C_8H_8O_4$, welche in Tafeln krystallisirt, sich in heissem Wasser und Alkohol leicht löst und gegen 200° unter Zersetzung in Phtalsäureanhydrid, H_2O und H_2 schmilzt. Durch conc. Schwefelsäure und durch Oxydation wird sie in Benzoësäure übergeführt.

Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$ ist aus ihrem Anhydride durch Erhitzen mit Wasser erhalten worden. Letzteres entsteht bei der Destillation von Isohydropyromellithsäure (S. 739), krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 68°. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 96° unter Zersetzung in Wasser und das Anhydrid.

Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$ ist aus den beiden ersteren Säuren durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Erhitzen mit HJ-Säure auf 230° erhalten worden. Sie ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Prismen oder Blättchen und schmilzt bei 207°.

2) **Isophtalsäure** $C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$ (1, 3) entsteht: durch Oxydation von Isoxylol und Isotoluylsäure mit Chromsäuremischung; durch Schmelzen von metasulfobenzoësaurem, metabrombenzoësaurem und benzoësaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium (in letzteren beiden Fällen entsteht zugleich Terephtalsäure); durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester und HgNa auf Metadibrombenzol; aus Metadicyanbenzol (S. 681); ferner beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure und Hydroprehnitsäure

(S. 739) und durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure. Die Isophtalsäure krystallisirt aus heissem Wasser meist in feinen langen Nadeln. Löst sich in 460 Th. siedenden und in 7800 kalten Wassers. Schmilzt über 300° und sublimirt in Nadeln.

Das Baryumsalz $C_8H_4O_4Ba + 3H_2O$ krystallisirt in feinen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich; es wird daher nicht durch Chlorbaryum aus dem Ammoniumsalz der Isophtalsäure gefällt (Unterscheidung von der Phtalsäure und Terephtalsäure).

Der Dimethylester der Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2.CH_3)_2$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 65°. Der Aethylester ist flüssig, erstarrt erst unter 0° und siedet bei 285°.

3) **Terephtalsäure** $C_6H_4(CO_2H)_2$ (1, 4) ist zuerst durch Oxydation von Terpentinöl erhalten worden. Sie entsteht ferner aus Paraxylol, Paratoluylsäure und aus allen Biderivaten des Benzols mit zwei Kohlenstoffketten, welche zur Parareihe gehören (wie Cymol und Cumol) — durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Bei der Oxydation von rohem Xylol entstehen Terephtalsäure (15 %) und Isophtalsäure (85 %), welche man mittelst der Baryumsalze trennt. Ferner entsteht die Terephtalsäure aus Paradicyanbenzol $C_6H_4(CN)_2$ (S. 681) beim Kochen mit Alkalien. Zur Darstellung der Terephtalsäure oxydirt man am besten Kümmelöl (ein Gemenge von Cymol und Cuminol) mit Chromsäuremischung.

Die Terephtalsäure bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver und wird daher aus ihren Salzen durch Säuren gefällt. Beim Erhitzen sublimirt sie ohne zu schmelzen. Zuweilen wird die Terephtalsäure mit etwas abweichenden Eigenschaften erhalten (Insolinsäure), welche durch eine Beimengung von Acetophenoncarbonsäure bedingt zu sein scheinen (Ber. 12, 1074).

Das Calciumsalz $C_8H_4O_4Ca + 3H_2O$ und Baryumsalz $C_8H_4O_4Ba + 4H_2O$ sind in Wasser sehr schwer löslich. Der Methylester $C_8H_4(CH_3)_2O_4$ schmilzt bei 140°, der Aethylester bei 44°; beide krystallisiren in Prismen.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Terephtalsäure in alkalischer Lösung entsteht Hydroterephtalsäure $C_8H_8O_4$, ein in Wasser unlösliches weisses Pulver.

Sulfoterephtalsäure $C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)_2$ ist nur zweibasisch (Ber. 14, 223).

Nitroterephtalsäure $C_8H_5(NO_2)O_4$ schmilzt bei 270°.

Säuren $C_9H_8O_4 = C_6H_3(CH_3)\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$.

Uvitinsäure, Mesydinsäure (1, 3, 5) entsteht durch Oxydation von Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (neben Mesitylensäure S. 703). Synthetisch ist sie durch Kochen von Brenztraubensäure mit Barytwasser erhalten worden (vgl. S. 529). Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, die bei 287^0 schmelzen. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Trimesinsäure (S. 738) oxydirt; beim Erhitzen mit Kalk entsteht zuerst Metatoluylsäure, dann Toluol (vgl. S. 687).

Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ entsteht durch Oxydation von Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 4), von Xylylsäure und sog. Paraxylylsäure mit verdünnter Salpetersäure; ihre Structur ist daher (1, 3, 4—CH_3 in 3) (vgl. S. 703). Mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet sie Trimellithsäure. Aus kochendem Wasser scheidet sie sich in Flocken aus, schmilzt bei 282^0 und sublimirt.

Phenylbernsteinsäure $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\|\\CH_2.CO_2H\end{matrix} = C_{10}H_{10}O_4$ entsteht aus α-Chlorstyrol $C_6H_5.C_2H_3Cl$ mittelst Cyankalium, aus Phenylacetbernsteinsäureester (aus Natriumacetessigester mit Phenylbromessigsäureester $C_6H_5.CHBr.CO_2R$, v. S. 278) durch Spaltung mit Alkalien, aus Phenylcarboxylbernsteinsäure (S. 739) und aus der sog. Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Warzen, schmilzt bei 167^0 (162^0) und bildet (gleich der Bernsteinsäure) ein Anhydrid $C_{10}H_8O_3$, das bei 45—50^0 schmilzt.

β-Phenylisobernsteinsäure $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$ **Benzylmalonsäure**, aus Natriummalonsäureester $CH(Na)(CO_2R)_2$ und Benzylchlorid entstehend, schmilzt bei 117^0 und zerfällt bei 180^0 in CO_2 und Hydrozimmtsäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Oxydicarbonsäuren und Oxyaldehydsäuren.

Die Oxydicarbonsäuren $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ können aus den Dicarbonsäuren durch Einführung der OH-Gruppe, mittelst der Amido- oder Sulfoderivate, gewonnen werden. Ferner entstehen sie aus den Oxymonocarbonsäuren $C_6H_4(OH).CO_2H$ durch Erhitzen der Alkalisalze im CO_2-Strom oder mittelst der CCl_4-Reaction (vgl. S. 687). Ihre Aethersäuren, wie $C_6H_3(O.CH_3)(CO_2H)_2$ entstehen durch Oxydation der Aethersäuren der Oxytoluylsäuren $C_6H_3(O.CH_3)\langle\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ (S. 715) und der Oxyaldehydsäuren $C_6H_3(O.CH_3)\langle\begin{matrix}CHO\\CO_2H\end{matrix}$ (letztere werden aus den Oxymonocarbonsäuren $C_6H_4(OH).CO_2H$ mittelst der CCl_3H-Reaction und durch weitere Methylirung erhalten); durch Erhitzen der Phenolaether mit

Salzsäure gewinnt man dann die freien Oxydicarbonsäuren. Es sind so nach diesen Reactionen alle 6 möglichen **Oxyphtalsäuren** $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ erhalten worden (Ber. **16**, 1966).

Unter den homologen Oxydicarbonsäuren ist die sog. **Oxyuvitinsäure** $C_7H_8O_5 = C_6H_2(CH_3)\left\{\begin{matrix}OH\\(CO_2H)_2\end{matrix}\right.$ zu bemerken, welche durch Einwirkung von Chloroform, Chloral oder Trichloressigsäureester auf Natriumacetessigester gebildet wird (v. S. 529). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung gegen 290°.

Phenylitamalsäure $C_{11}H_{12}O_5$ und **Phenylparaconsäure** $C_{11}H_{10}O_4$.

$$C_6H_5.CH(OH).CH\begin{matrix}\nearrow CO_2H\\ \searrow CH_2.CO_2H\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_6H_5.CH.CH(CO_2H).CH_2\\ |\qquad\qquad\qquad\quad |\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$$

Phenylitamalsäure Phenylparaconsäure.

Die Phenylitamalsäure ist eine γ-Oxysäure, und zerfällt daher in freiem Zustande sogleich in H_2O und ihr Lacton — die Phenylparaconsäure (v. S. 465). Man gewinnt die Phenylparaconsäure durch Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid (s. S. 747). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 99°. Beim Kochen mit Alkalien bildet sie Salze der Phenylitamalsäure. Beim Erhitzen zerfällt die Phenylparaconsäure in CO_2, Phenylbutyrolacton (S. 722) und Isophenylcrotonsäure (Ann. **216**, 113. Ber. **17**, 415).

D i o x y d e r i v a t e, welche in naher Beziehung zur Protocatechusäure und zum Methylvanillin (S. 674) stehen, sind die H e m i p i n s ä u r e $C_{10}H_{10}O_6$, die O p i a n s ä u r e $C_{10}H_{10}O_5$, die M e c o n i n s ä u r e $C_{10}H_{12}O_5$ und das M e c o n i n $C_{10}H_{10}O_4$:

$$C_6H_2\left\{\begin{matrix}(O.CH_3)_2 & (4,5)\\ CO_2H & (2)\\ CO_2H & (1)\end{matrix}\right. \quad C_6H_2\left\{\begin{matrix}(O.CH_3)_2\\ CO_2H\\ CHO\end{matrix}\right. \quad C_6H_2\left\{\begin{matrix}(O.CH_3)_2\\ CO_2H\\ CH_2.OH\end{matrix}\right. \quad C_6H_2\left\{\begin{matrix}(O.CH_3)_2\\ CO \searrow\\ CH_2 \nearrow\end{matrix}\right.O$$

Hemipinsäure Opiansäure Meconinsäure Meconin.

Diese Verbindungen werden aus dem Opiumalkaloide Narcotin durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Manganhyperoxyd und Schwefelsäure gewonnen.

Die **Hemipinsäure** $C_{10}H_{10}O_6$ ist als ein Carboxylderivat der Dimethylprotocatechusäure aufzufassen, da sie beim Erhitzen mit Salzsäure in Protocatechusäure, CO_2 und Methylchlorid zerfällt:

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2HCl = C_7H_6O_4 + CO_2 + 2CH_3Cl.$$

Mit Natronkalk erhitzt zerfällt sie in 2 CO_2 und Dimethylpyrocatechin (S. 642). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Prismen, die Krystallwasser enthalten; wasserfrei schmilzt sie bei 182° und bildet ein Anhydrid, das bei 167° schmilzt. Die CO_2H-Gruppen finden sich daher in ihr in der Orthostellung.

Die **Opiansäure** $C_{10}H_{10}O_5$ stellt eine Aldehydo-dimethylprotocatechusäure dar, da sie mit Salzsäure erhitzt in Protocatechualdehyd, CO_2 und 2 Mol. Methylchlorid zerfällt; mit Natronkalk erhitzt bildet sie Dimethyl-protocatechualdehyd (S. 675). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Prismen, die bei 140° schmelzen. Durch Oxydation bildet sie Hemipinsäure. Beim Erhitzen mit HCl- oder HJ-Säure entsteht durch Abspaltung der zwei Methyle die **Noropiansäure** $C_6H_2(OH)_2(CHO).CO_2H$, welche bei 171° schmilzt; zugleich wird durch Abspaltung von CO_2 und einem Methyl Isovanillin gebildet.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Opiansäure und Fällen mit Säuren entsteht das **Meconin** $C_{10}H_{10}O_4$; es wird hierbei zuerst das Natriumsalz der **Meconinsäure** $C_{10}H_{12}O_5$ gebildet, welche als γ-Oxysäure sogleich Wasser verliert und in ihr Lactonanhydrid — das Meconin übergeht (vgl. Phtalid, S. 716). Das Meconin findet sich fertig gebildet im Opium und entsteht auch aus Narcotin durch Kochen mit Wasser. Es bildet glänzende Krystalle, die bei 110° schmelzen und in Wasser schwer löslich sind. In Alkalien löst es sich zu Salzen der Meconinsäure.

Dreibasische Säuren.

Benzoltricarbonsäuren $C_6H_3(CO_2H)_3$, 3 Isomere.

1) **Trimesinsäure** $C_9H_6O_6$ (1, 3, 5) entsteht durch Oxydation von Mesitylensäure und Uvitinsäure mit Chromsäuremischung (das Mesitylen wird direct verbrannt); ferner durch Erhitzen von Mellithsäure mit Glycerin (neben Tetracarbonsäuren) oder von Hydro- und Isohydromellithsäure (S. 739) mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt in kurzen Prismen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmilzt gegen 300° und sublimirt schon gegen 240°. Mit Kalk erhitzt zerfällt sie in $3CO_2$ und Benzol.

Das Natriumsalz $C_9H_5NaO_6$ ist in Wasser schwer löslich. Das neutrale Baryumsalz $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$ ist in Wasser unlöslich, Chlorbaryum fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes das primäre Salz $(C_9H_5O_6)_2Ba + 4H_2O$. Der Triaethylester $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)_3$ krystallisirt in seideglänzenden Prismen und schmilzt bei 129°.

2) **Trimellithsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3$ (1, 2, 4) entsteht beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure mit Schwefelsäure (neben Isophtalsäure) und durch Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat. Am leichtesten gewinnt man sie (neben Isophtalsäure) durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure (Ann. **172**, 97). Sie ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich in Warzen aus.

Schmilzt bei 216°, indem sie in Wasser und das Anhydrid $C_6H_2(CO_2H)(CO)_2O$ zerfällt; letzteres schmilzt bei 158°.

3) **Hemimellithsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3$ (1, 2, 3) entsteht beim Erhitzen von Hydromellophansäure (S. 740) mit Schwefelsäure. Sie bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, schmilzt gegen 185° und bildet weiter Phtalsäure-anhydrid und Benzoësäure.

Phenylaethenyltricarbonsäure $C_6H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ (v. S. 467) oder **Phenylcarboxylbernsteinsäure**, entsteht aus Phenylchloressigsäureester $C_6H_5.CHCl.CO_2R$ mit Natriummalonsäureester $CHNa.(CO_2R)_2$, bildet eine in Wasser leicht lösliche Krystallmasse, die bei 191° in CO_2 und Phenylbernsteinsäure (S. 736) zerfällt.

Vierbasische Säuren.

Benzoltetracarbonsäuren $C_6H_2(CO_2H)_4$. 3 Isomere.

1) **Pyromellithsäure** $C_{10}H_6O_8$. Ihr Anhydrid entsteht beim Destilliren von Mellithsäure, oder besser des Natriumsalzes mit Schwefelsäure ($1^1/_2$ Th.):

$$C_6(CO_2H)_6 = C_6H_2(CO_2H)_4 + 2CO_2 \quad \text{und}$$
$$C_6H_2(CO_2H)_4 = C_6H_2(CO)_4O_2 + 2H_2O.$$

Durch Kochen des Anhydrides mit Wasser entsteht die Säure.

Die Pyromellithsäure ist der Phtalsäure sehr ähnlich. Sie krystallisirt mit $2H_2O$ in Prismen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Bei 100° verliert sie das Krystallwasser, schmilzt bei 264° und zersetzt sich weiter in Wasser und das Dianhydrid $C_{10}H_2O_6$, das in langen Nadeln sublimirt und bei 286° schmilzt.

Durch Einwirkung von Natriumamalgum auf die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes entstehen Hydro- und Isohydropyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_2(H_4)(CO_2H)_4$. Erstere wird beim Verdunsten der aetherischen Lösung als eine gummiartige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse erhalten. Letztere krystallisirt mit $2H_2O$, verliert das Krystallwasser gegen 120°, schmilzt gegen 200° und zerfällt in Wasser, CO_2 und Tetrahydrophtalsäureanhydrid (S. 734). Beide bilden beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Entwickelung von CO_2 und SO_2 Trimellithsäure und Isophtalsäure.

2) **Phrenitsäure** $C_{10}H_6O_8$ entsteht beim Erhitzen von Hydro- und Isohydro-mellithsäure (S. 741) mit Schwefelsäure (neben Mellophansäure und Trimesinsäure). Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt mit $2H_2O$ in Warzen und schmilzt gegen 238°. Ihre Salze krystallisiren schwierig.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die ammoniakalische Lösung entsteht die Hydrophrenitsäure $C_{10}H_{10}O_8$, eine

amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Phrenitsäure und Isophtalsäure bildet.

3) **Mellophansäure** $C_6H_2(CO_2H)_4$, zugleich neben Phrenitsäure aus Hydro- und Isohydromellithsäure entstehend, bildet undeutliche, wasserfreie Krystalle und schmilzt gegen 215—238° unter Ausscheidung von Wasser. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihr eine Hydrosäure.

Sechsbasische Säuren.

Mellithsäure $C_{12}H_6O_{12} = C_6(CO_2H)_6$, Honigsteinsäure. Dieselbe findet sich im Honigstein, welcher in einigen Braunkohlenlagern vorkommt. Der Honigstein ist das Aluminiumsalz der Mellithsäure $C_{12}Al_2O_{12} + 18H_2O$, und bildet grosse quadratische Octaëder von hellgelber Farbe.

Zur Darstellung der Säure kocht man Honigstein mit Ammoniumcarbonat, fügt Ammoniak hinzu und filtrirt das ausgeschiedene Aluminiumhydrat ab. Aus dem Filtrat krystallisirt das Ammoniumsalz $C_{12}(NH_4)_6O_{12} + 9H_2O$ in grossen rhombischen Säulen, die an der Luft verwittern. Aus dem Ammoniumsalz kann man durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung die freie Säure gewinnen (vgl. Ber. **10**, 560).

Interessant ist die Bildung der Mellithsäure durch Oxydation von reiner Kohle (Holzkohle, Graphit) mit alkal. Chamäleonlösung; ferner wenn Kohle bei der Electrolyse als positive Elektrode angewandt wird (Ber. **16**, 1209).

Die Mellithsäure krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie ist sehr beständig und wird durch Säuren oder durch Chlor und Brom selbst beim Kochen nicht zersetzt. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich in Wasser, CO_2 und Pyromellithsäure-anhydrid. Mit Kalk destillirt bildet sie Benzol.

Die Mellithsäure bildet Salze mit 6 Aeq. der Metalle. Das Calcium- und das Baryumsalz $C_{12}Ba_3O_{12} + 3H_2O$ sind in Wasser unlöslich. Der Methylester $C_6(CO_2.CH_3)_6$ krystallisirt in Blättchen, die bei 187° schmelzen; der Aethylester schmilzt bei 73°. Durch Einwirkung von PCl_5 entstehen Chloranhydride.

Von den Amiden der Mellithsäure sind Paramid und Euchronsäure bekannt; sie entstehen durch trockene Destillation des Ammoniumsalzes.

Paramid oder Mellimid $C_{12}H_3N_3O_6 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH\right)_3$ ist ein in Wasser und Alkohol unlösliches, weisses, amorphes Pulver.

Mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandelt es sich in das tertiäre Ammoniumsalz der Mellithsäure. Durch Alkalien geht das Paramid in Euchronsäure über.

Die Euchronsäure $C_{12}H_4N_2O_8 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH\right)_2\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$ krystallisirt in grossen Prismen und ist in Wasser schwer löslich. Mit Wasser auf 200° erhitzt, bildet sie wieder Mellithsäure. Durch nascirenden Wasserstoff wird die Euchronsäure in einen dunkelblauen Körper, das Euchron, umgewandelt, welcher beim Stehen an der Luft wieder in farblose Euchronsäure übergeht. In Alkalien löst sich Euchron mit dunkelrother Farbe.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mellithsaures Ammonium entsteht die Hydromellithsäure $C_{12}H_6(H_6)O_{12}$. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, schwer in Aether. und krystallisirt nur schwierig. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Sie ist sechsbasisch; ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180°, wie auch beim Aufbewahren, geht sie in die isomere Isohydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ über, welche in grossen sechsseitigen Prismen krystallisirt. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Salzsäure gefällt.

Beide Säuren bilden bei stärkerem Erhitzen mit Schwefelsäure Phrenitsäure, Mellophansäure und Trimesinsäure:

$$C_6H_6(CO_2H)_6 = C_6H_2(CO_2H)_4 + 3H_2 + 2CO_2 \text{ und}$$
$$C_6H_6(CO_2H)_6 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 3H_2 + 3CO_2.$$

Ungesättigte Verbindungen.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Benzolverbindungen enthielten gesättigte kohlenstoffhaltige Seitenketten. Ganz analoge Verbindungen existiren auch mit ungesättigten Seitenketten:

$C_6H_5.CH:CH_2$ Phenylaethylen Styrol	$C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ Phenylacrylsäure Zimmtsäure
$C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$ Phenylallyl	$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CO_2H$ Phenylcrotonsäure.
$C_6H_5.C{\equiv}CH$ Phenylacetylen	$C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H$ etc. Phenylpropiolsäure.

Durch Addition von Wasserstoff gehen sie in die entsprechenden Grenzverbindungen über.

Kohlenwasserstoffe.

Phenylaethylen $C_8H_8 = C_6H_5.CH:CH_2$, **Styrol**, **Vinylbenzol**, findet sich im Storax (S. 748) (1—2%) aus dem es durch

Destillation mit Wasser gewonnen wird. Es entsteht durch Erhitzen von Zimmtsäure mit Kalk oder mit Wasser auf 200⁰ (Cinnamol), durch Einwirkung von alkoh. Kali auf Bromaethylbenzol (S. 536), durch Condensation von Acetylen C_2H_2 beim Erhitzen. Am besten gewinnt man es aus β-Bromhydrozimmtsäure (S. 704), welche durch Sodalösung sogleich in Styrol, CO_2 und HBr zerfällt (Ber. 15, 1983). Es bildet eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Das aus Storax gewonnene Styrol zeigt optische Activität, welche indessen von einer Beimengung herzurühren scheint. Das künstliche, reine Styrol ist optisch inactiv und siedet bei 144—145⁰ (i. D.); sp. Gew. 0,925 bei 0⁰.

Beim Stehen, rascher beim Erhitzen, verwandelt es sich in das Metastyrol, eine amorphe durchsichtige Masse, die beim Destilliren wieder Styrol bildet. Ein anderes Polymeres — das Distyrol, durch Erhitzen von Styrol mit Schwefelsäure entstehend, siedet bei 310⁰ (Ann. 216, 187). Ein zweites Distyrol wird durch Destillation von zimmtsaurem Kalk erhalten und schmilzt bei 117⁰.

Mit HJ-Säure erhitzt bildet das Styrol Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$; mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt giebt es Benzoësäure.

Als ungesättigte Verbindung addirt das Styrol direct 2 Atome der Halogene. Das Chlorid $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$ (s. S. 537) ist flüssig; das Bromid $C_8H_8Br_2$, auch durch Bromiren von heissem Aethylbenzol entstehend, krystallisirt in Blättern oder Nadeln, die bei 69⁰ schmelzen; das Jodid ist sehr unbeständig.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs der Seitenkette des Styrols entstehen zwei Reihen von Monosubstitutionsproducten:

$C_6H_5.CH:CHBr$	und	$C_6H_5.CBr:CH_2$
α-Bromstyrol		β-Bromstyrol.

Die α-Producte entstehen aus Phenyl-α-chlor(brom)milchsäure (S. 721) beim Erhitzen mit Wasser (neben Phenylaethylaldehyd). Sie bilden hyacinthähnlich riechende Oele, die unzersetzt destilliren, und sind weit weniger reactionsfähig als die β-Producte (ähnlich wie bei den Halogenpropylenen, S. 83). **α-Chlorstyrol** $C_6H_5.CH:CHCl$ entsteht auch aus α-Dichloraethylbenzol (S. 537) und siedet bei 199⁰. **α-Bromstyrol** wird aus Dibromhydrozimmtsäure (S. 704) durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Sodalösung gewonnen, schmilzt bei 7⁰ und siedet bei 220⁰. Mit Wasser erhitzt bildet es Phenylaethylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ (vgl. S. 124).

Die β-Producte entstehen aus Styrolchlorid(-bromid) $C_6H_5.C_2H_3Cl_2$ beim Erhitzen für sich, mit Kalk oder alkoh. Kali. Sie sind nicht unzersetzt destillirbar und besitzen einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Beim Erhitzen mit Wasser (auf 180⁰) oder mit Schwefelsäure bilden sie Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ (Ber. **14**, 323). **β-Chlorstyrol** $C_6H_5.CCl:CH_2$ entsteht auch aus β-Dichloraethylbenzol (S. 537) beim Erwärmen mit alkoh. Kali. **β-Bromstyrol** giebt mit alkoh. Kali bei 120⁰ Phenylacetylen; durch Einwirkung von CO_2 und Natrium entsteht Phenylpropiolsäure.

Nitrostyrole.

α-Nitrostyrol $C_6H_5.CH:CH(NO_2)$ entsteht durch Kochen von Styrol mit rauchender Salpetersäure, durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitromethan $CH_3(NO_2)$ und $ZnCl_2$ auf 190⁰ (Ber. **16**, 2591), durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylisocrotonsäure (Ber. **17**, 413). Es besitzt einen eigenthümlichen, stark zu Thränen reizenden Geruch, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 58⁰; durch Oxydation bildet es Benzoësäure.

Die im Benzolkern substituirten Nitrostyrole $C_6H_4(NO_2).CH:CH_2$ (o-, m- und p-) entstehen aus den Nitrophenyl-β-brommilchsäuren (aus den 3 Nitrozimmtsäuren, s. S. 721) durch Einwirkung von Sodalösung in der Kälte, oder durch Kochen der aus den Phenylbrommilchsäuren entstehenden β-Lactone mit Wasser (Ber. **16**, 2213, **17**, 595). **Orthonitrostyrol** schmilzt bei 13⁰, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, und wird durch Schwefelsäure blau gefärbt. **Metanitrostyrol** schmilzt bei —5⁰, **Paranitrostyrol** bei 29⁰; beide riechen ähnlich wie Zimmtaldehyd.

o-Nitrochlorstyrol $C_6H_4(NO_2).CH:CHCl$ entsteht bei der Darstellung der o-Nitrophenylchlormilchsäure (S. 721) und schmilzt bei 59⁰ (Ber. **17**, 1070).

Dinitrostyrol $C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2)$ entsteht aus der p-α-Dinitrozimmtsäure (S. 751) durch Abspaltung von CO_2, bildet gelbe Blättchen und schmilzt bei 199⁰. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100⁰ wird es in p-Nitrobenzaldehyd, CO und Hydroxylamin gespalten (Ber. **16**, 849).

Amidostyrole.

o-Amidochlorstyrol $C_6H_4(NH_2).CH:CHCl$ entsteht durch Reduction von o-Nitrochlorstyrol (s. oben) mit Zinn und Salzsäure und bildet weisse Prismen. Mit Natriumalkoholat auf 170⁰ erhitzt, bildet es Indol C_8H_7N.

p-Amidostyrol $C_6H_4(NH_2).CH:CH_2$ entsteht (neben p-Amidozimmtsäure) bei der Reduction von p-Nitrozimmtsäureester und schmilzt gegen 81⁰.

Ueber Phenylpropylene $C_6H_5.C_3H_5$, Allylbenzole, s. Ann. **218**, 374.

Phenylacetylen $C_6H_5.C{:}CH$, Acetenylbenzol, entsteht aus β-Bromstyrol und Acetophenonchlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 130; ferner aus Phenylpropiolsäure (S. 754) beim Erhitzen mit Wasser auf 120° oder beim Destilliren des Baryumsalzes:

$$C_6H_5.C{:}C.CO_2H = C_6H_5.C{:}CH + CO_2.$$

Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 139—140° siedet. Bildet mit ammoniak. Silber- und Kupferchlorürlösungen, ähnlich dem Acetylen, Metallverbindungen: $(C_8H_5)_2Cu_2$ ist hellgelb, $(C_8H_5)_2Ag_2 + Ag_2O$ ist weiss. Die Na-Verbindung C_8H_5Na entflammt an der Luft; mit CO_2 bildet sie Phenylpropiolsäure. Beim Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser bildet Phenylacetylen Acetophenon (v. S. 675).

o-Nitrophenylacetylen $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C{:}CH}{\diagdown NO_2}$ entsteht aus o-Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit Wasser, bildet bei 81—82° schmelzende Nadeln und giebt mit Cu und Ag Metallverbindungen.

p-Nitrophenylacetylen $C_6H_4(NO_2).C{:}CH$, aus p-Nitrophenylpropiolsäure, schmilzt bei 152°.

o-Amidophenylacetylen $C_6H_4(NH_2)C{:}CH$ entsteht durch Reduction von o-Nitrophenylacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak oder mit Eisenvitriol und Kalilauge; ferner durch Zersetzung von o-Amidophenylpropiolsäure. Es bildet ein nach Indigoküpe riechendes Oel; durch Schwefelsäure und Wasser entsteht aus ihm o-Amidoacetophenon (S. 677).

Diphenyldiacetylen $C_6H_5.C{:}C.C{:}C.C_6H_5$ entsteht aus der Kupferverbindung des Phenylacetylens beim Schütteln an der Luft (mit etwas Ammoniak) oder leichter durch Einwirkung von alkal. Ferricyankalium (Ber. **15**, 57). Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 97° schmelzen, verbindet sich mit 8 Atomen Brom und giebt keine Metallverbindungen. *Es ist der Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau.* Seine Orthodinitroverbindung $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C{:}C\,.\,C{:}C\diagdown}{\diagdown NO_2\;O_2N\diagup}C_6H_4$, welche aus Orthonitrophenylacetylenkupfer mit alkal. Ferricyankalium erhalten wird und bei 212° schmilzt, bildet mit Schwefelsäure das isomere Diisatogen $C_{16}H_8N_2O_4$ (vgl. S. 754), welches mit Schwefelammonium sogleich in Indigoblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ übergeht (Ber. **15**, 53).

Alkohole und Aldehyde.

Zimmtalkohol $C_9H_{10}O = C_6H_5.CH{:}CH.CH_2.OH$ (Styron, Styrylalkohol, Cinnamylalkohol), wird aus seinem Zimmtsäureester, dem

Styracin (S. 748), durch Verseifen mit Kalilauge gewonnen. Er krystallisirt in glänzenden Nadeln, ist in Wasser schwer löslich, riecht hyacinthähnlich, schmilzt bei 33° und destillirt bei 250°. Bei gemässigter Oxydation bildet er Zimmtsäure, bei energischer aber Benzoësäure. Bei Gegenwart von Platinschwarz oxydirt er sich an der Luft zu Zimmtaldehyd. Mit Borsäure-anhydrid erwärmt bildet er Zimmtaether $(C_9H_9)_2O$, ein bewegliches Oel.

Zimmtaldehyd C_9H_8O bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls und Cassiaöls (von *Persea Cinnamonum* und *Persea Cassia*). Er entsteht durch Oxydation von Zimmtalkohol, durch trockene Destillation eines Gemenges der Kalksalze von Zimmtsäure und Ameisensäure, und durch Sättigen eines Gemenges von Benzaldehyd und Acetaldehyd mit Salzsäure:

$$C_6H_5.COH + CH_3.COH = C_6H_5.CH{:}CH.CHO + H_2O,$$

eine Reaction, die der Condensation von Aldehyd zu Crotonaldehyd ganz ähnlich ist (v. S. 197).

Zur Gewinnung von Zimmtaldehyd aus dem Zimmtöl schüttelt man dasselbe mit der Lösung von primärem Natriumsulfit, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol und zersetzt sie mittelst verdünnter Schwefelsäure.

Der Zimmtaldehyd ist ein farbloses aromatisches Oel, das in Wasser untersinkt und bei 247° siedet; mit Wasserdampf destillirt er leicht über. An der Luft oxydirt er sich zu Zimmtsäure und zeigt auch sonst alle Eigenschaften der Aldehyde. Mit trockenem Ammoniak bildet er die krystallinische Base **Hydrocinnamid** $(C_9H_8)_3N_2$ (vgl. S. 675).

Seine Phenylhydrazinverbindung $C_6H_5.CH{:}CH.CH(N_2H.C_6H_5)$ schmilzt bei 168°.

o-Nitrozimmtaldehyd $C_6H_4(NO_2).CH{:}CH.CHO$. Durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aethylaldehyd mittelst verdünnter Natronlauge in der Kälte entsteht zunächst **o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd** $C_6H_5(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$ (v. S. 663), der durch Kochen mit Essigsäureanhydrid o-Nitrozimmtaldehyd bildet (Ber. **16**, 2205). Letzterer krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt bei 127°.

Ketone.

Benzylidenaceton $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_3$, Benzalaceton, Cinnamyl-methylketon, entsteht durch Destillation von zimmtsaurem mit essigsaurem Kalk. Sehr leicht gewinnt man es durch Condensation von Benzaldehyd mit Aceton (vgl.

S. 663) beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge (Ann. **223**, 139):

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3 + H_2O.$$

Es scheidet sich als dickes Oel aus, das nach dem Destilliren leicht erstarrt. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, krystallisirt in glänzenden quadratischen Tafeln, schmilzt bei 41—42⁰ und siedet gegen 262⁰. In Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe; verbindet sich mit Natriumbisulfit.

Durch Nitriren von Benzalaceton mit Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte entsteht die o- und p-Nitroverbindung, die mittelst Alkohol getrennt werden können (Ber. **16**, 1954).

o-Nitrobenzalaceton $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH_3$ bildet aus Aether warzenförmige Krystalle und schmilzt bei 59⁰. Durch Einwirkung von alkoh. Kali, Salzsäure und dann Natronlauge bildet es Indigo (s. unten). Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht aus ihm a-Methylchinolin (v. S. 701 u. 668):

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CH.CO.CH_3\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\N:C.CH_3\end{cases} + H_2O$$

α-Methylchinolin.

p-Nitrobenzalaceton schmilzt bei 254⁰ (Ber. **16**, 1970).

Lässt man auf ein Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton verdünnte Natronlauge einwirken, so entsteht zunächst (durch Aldolcondensation) **o-Nitrophenylmilchsäure-methylketon** $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$, das bei 69⁰ schmilzt und durch mehr Natronlauge (durch Vereinigung von 2 Mol. und Abspaltung von 2 Mol. Essigsäure) sogleich Indigo bildet (Baeyer, Ber. **15**, 2857):

$$2C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CH_2.CO.CH_3\\NO_2\end{cases} = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CH_3.CO_2H + 2H_2O$$

Indigo

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es durch Abspaltung von Wasser in o-Nitrobenzylidenaceton (s. oben) verwandelt.

In gleicher Weise bildet p-Nitrobenzaldehyd mit Aceton und Natronlauge **p-Nitrophenylmilchsäure-methylketon** (bei 58⁰ schmelzend), das mit Essigsäureanhydrid gekocht p-Nitrobenzalaceton giebt (Ber. **16**, 1968).

Dibenzylidenaceton $\begin{matrix}C_6H_5.CH:CH\\C_6H_5.CH:CH\end{matrix}\Big>CO$ **(Cinnamon)** entsteht durch Condensation von Benzylidenaceton (s. o.) mit Benzaldehyd bei der Einwirkung von Natronlauge in alkohol. Lösung. Es krystallisirt in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 112⁰.

Säuren.

Ausser nach den gewöhnlichen Methoden zur Darstellung der aromatischen Säuren (S. 683) und zur Umwandlung gesättigter Säuren in ungesättigte (v. S. 235), können die ungesättigten aromatischen Säuren auch nach einem synthetischen Verfahren gewonnen werden, das von sehr allgemeiner Anwendbarkeit ist. Dasselbe beruht auf einer Condensation der arom. Aldehyde mit den Fettsäuren (v. S. 191), beim Erhitzen mit den Chloriden der Säuren, wie $CH_3.COCl$, (Bertagnini), oder mit den freien Säuren bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Salzsäure (Schiff):

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} = \underset{\substack{\text{Zimmtsäure}\\ \text{Phenylacrylsäure}}}{C_6H_5.CH:CH.CO_2H} + H_2O,$$

oder am besten mit einem Gemenge der Natriumsalze und der Anhydride der Fettsäuren (Perkin).

Bei dem letzteren Verfahren findet die Reaction zwischen dem Aldehyde und dem Natriumsalz statt (Ber. **14**, 2110), indem zunächst durch Aldolcondensation eine β-Oxysäure entsteht:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na = \underset{\beta\text{-Phenylhydracrylsäure,}}{C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2Na}$$

welcher dann durch das Säureanhydrid Wasser entzogen wird:

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H = C_6H_5.CH:CH.CO_2H + H_2O.$$

In gleicher Weise reagiren alle arom. Aldehyde (Aldehydphenole, Aldehydsäuren) mit den homologen Fettsäuren und mit vielen andern Verbindungen (vgl. S. 663). So entstehen aus Benzaldehyd mit dem Natriumsalz und dem Anhydride der Propionsäure Phenylcrotonsäure $C_6H_5.C_3H_4.CO_2H$, aus den Oxybenzaldehyden $C_6H_4(OH).CHO$ mit Essigsäure die Cumarsäuren $C_6H_4(OH).C_2H_2.CO_2H$ etc. Mit den höheren Fettsäuren findet die Condensation in der Weise statt, dass die 2 H-Atome dem mit Carboxyl verbundenen C-Atom entzogen werden (Ann. **204**, 187 u. **208**, 121:

$$C_6H_5.CHO + \underset{\text{Propionsäure}}{CH_3.CH_2.CO_2H} = \underset{\text{Phenylcrotonsäure.}}{C_6H_5.CH:C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}} + H_2O$$

In gleicher Weise entsteht aus Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid Phenylparaconsäure (s. S. 737) und (durch Abspaltung von CO_2) Isophenylcrotonsäure (S. 753). Aus Benzaldehyd und Malonsäure entsteht Benzalmalonsäure $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$ und Zimmtsäure. Anstatt Essigsäureanhydrid kann auch Eisessig angewandt werden (Ber. **16**, 1436, 2516).

Zimmtsäure $C_9H_8O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO_2H$, **Phenylacrylsäure** (*Acidum cinnamylcium*), findet sich im Peru- und Tolubalsam (S. 689), im Storax und in einigen Benzoëharzen. Sie entsteht: durch Oxydation ihres Aldehydes oder des Alkohols durch Condensation von Benzaldehyd mit essigsaurem Natron, durch Zersetzung von Benzalmalonsäure etc.

Man gewinnt die Zimmtsäure entweder synthetisch aus Benzaldehyd oder aus dem Storax (Styrax officinalis) — dem ausgepressten dicken Safte der Rinde von Liquidambar orientale. Derselbe enthält neben einem Harz, etwas freier Zimmtsäure und Styrol C_8H_8, hauptsächlich Styracin (Zimmtsäure-zimmtester und Zimmtsäure-phenylpropylester, S. 658). Durch Kochen mit Wasser destillirt man das Styrol ab. Der Rückstand wird mit Sodalösung ausgekocht, um die Zimmtsäure zu entziehen; aus der restirenden Masse entzieht kalter Alkohol das Harz und es hinterbleibt das Styracin. Zur Gewinnung der Zimmtsäure kocht man Storax längere Zeit mit Natronlauge, wobei der gebildete Zimmtalkohol überdestillirt. Aus der gebildeten Lösung fällt man mittelst Salzsäure die Zimmtsäure und reinigt sie durch Destillation, oder Krystallisation aus Petroleumbenzin (vgl. Ann. **188**, 194).

Zur Darstellung aus Benzaldehyd erhitzt man ein Gemenge desselben (3 Th.) mit Natriumacetat (3 Th.) und Essigsäureanhydrid (10 Th.) mehrere Stunden lang zum Sieden, versetzt mit Wasser und löst die Säure in Soda (Ber. **10**, 68). Vortheilhafter erhitzt man Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (1 Th.) mit Natrium- oder Kaliumacetat (2 Th.) auf 180—200°.

Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in dicken Prismen, ist geruchlos, schmilzt bei 133° und destillirt bei raschem Erhitzen fast unzersetzt gegen 300°. Sie löst sich in 3500 Th. Wasser von 17°, leicht in heissem Wasser.

Die Salze der Zimmtsäure sind denen der Benzoësäure ähnlich; Eisenchlorid erzeugt in ihrer Lösung einen gelben Niederschlag. Ihrem chemischen Charakter nach verhält sich die Zimmtsäure ganz ähnlich den Säuren der Acrylsäurereihe. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Benzoësäure und Essigsäure (v. S. 236):

$$C_6H_5.CH:CH.CO_2H + 2KOH = C_6H_5.CO_2K + CH_3.CO_2K + H_2.$$

Durch Salpetersäure und Chromsäure wird sie zu Benzaldehyd und Benzoësäure oxydirt. Mit Wasser auf 180—200°. oder mit Kalk erhitzt, zerfällt sie in CO_2 und Styrol. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$ und Distyrol (S. 742).

Der Aethylester der Zimmtsäure $C_9H_7O_2(C_2H_5)$ ist eine bei 271° siedende Flüssigkeit. Mit Brom verbindet er sich leicht

(in CS_2 gelöst) zu dem Dibromid $C_9H_7Br_2O_2.C_2H_5$, das bei 69° schmilzt. Der Methylester schmilzt bei 33,5° und siedet bei 263°. Das Cinnameïn, welches sich im Tolu- und Perubalsam findet, besteht aus Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzylester. Künstlich erhält man letzteren durch Erhitzen von zimmtsaurem Natrium mit Benzylchlorid. Er riecht aromatisch, krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen, schmilzt bei 39° und siedet gegen 320°.

Das Styracin, welches sich in Storax findet, ist der Zimmtsäureester des Zimmtalkohols $C_8H_7.CO.O.C_9H_9$ (S. 745). Man gewinnt es aus dem Storax am besten, indem man denselben mit verdünnter Natronlauge bei 30° erwärmt, bis der Rückstand (Styracin) farblos geworden. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, schmilzt bei 44° und zersetzt sich beim Destilliren.

Als ungesättigte Säure vermag die Zimmtsäure noch zwei Affinitäten zu addiren. Mit Wasserstoff bildet sie Hydrozimmtsäure; mit Chlor entsteht Dichlor-, mit Brom Dibrom-hydrozimmtsäure (Zimmtsäuredibromid), mit HBr- und HJ-Säure β-Brom- und Jodhydrozimmtsäure (S. 704); mit ClOH entsteht Phenyl-α-chlormilchsäure (S. 721).

Halogenzimmtsäuren.

$C_6H_5.CH{:}CCl.CO_2H$ und $C_6H_5.CCl{:}CH.CO_2H$
α-Chlorzimmtsäure β-Chlorzimmtsäure.

Beide Chlorzimmtsäuren entstehen aus αβ-Dichlorhydrozimmtsäure (S. 704) durch Einwirkung von alkoh. Kali und können mittelst der Kaliumsalze getrennt werden (Ber. **15**, 788).

α-Chlorzimmtsäure entsteht synthetisch durch Condensation von Benzaldehyd mit chloressigsaurem Natron beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 110° (Ber. **15**, 1945):

$$C_6H_5.CHO + CH_2Cl.CO_2Na = C_6H_5.CH{:}CCl.CO_2Na + H_2O;$$

ferner aus Phenyl-α-chlormilchsäure (S. 721) durch Entziehung von Wasser beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Ber. **16**, 854). Sie schmilzt bei 142° (139°); ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

β-Chlorzimmtsäure schmilzt bei 114°; beim Destilliren erleidet sie nur eine geringe Umlagerung.

In gleicher Weise wie die Chlorzimmtsäuren, entstehen aus αβ-Dibromhydrozimmtsäure durch alkoh. Kali die beiden Bromzimmtsäuren, welche mittelst der NH_4-Salze oder durch fractionirte Fällung des Salzgemenges getrennt werden (Ann. **154**, 146).

α-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CH{:}CBr.CO_2H$, deren NH_4-Salz schwer löslich ist und die zuerst gefällt wird, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, schmilzt bei 131° und sublimirt. Ihr Aethylester siedet bei 290°.

β-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CBr{:}CH.CO_2H$, deren Alkalisalze zerfliesslich sind, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden

Blättchen und schmilzt bei 121°. Beim Erhitzen mit HJ-Säure, beim Destilliren oder längerem Erhitzen auf 150—180° geht sie in die α-Säure über. Die gleiche Umwandlung erleidet sie beim Esterificiren mit Alkohol und HCl, wobei der Ester der α-Säure gebildet wird. Durch Kochen mit alkoh. Kali bilden beide Säuren Phenylpropiolsäure.

Die im *Benzolkern substituirten* Halogenzimmtsäuren (o-, m- und p-) entstehen aus den 3 Diazozimmtsäuren $C_6H_4(N_2X).C_2H_2.CO_2H$ durch Erwärmen mit den Halogenwasserstoffsäuren, und sind so alle 9 **Chlor-, Brom- und Jodzimmtsäuren** $C_6H_4X.C_2H_2.CO_2H$ erhalten worden (Ber. **15**, 2301, **16**, 2040).

Nitrozimmtsäuren $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO_2H$.

Beim Eintragen von Zimmtsäure in Salpetersäure von spec. Gew. 1,5 entstehen Ortho- (60%) und Para-nitrozimmtsäure, von denen erstere in heissem Alkohol leichter löslich ist. Zur Trennung übergiesst man das Säuregemenge mit 8—10 Th. absol. Alkohol und leitet rasch HCl-Gas ein, bis alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten scheidet sich der Paraaether ab. Die Mutterlauge wird eingedampft und der Orthoaether aus Aether umkrystallisirt (Ann. **212**, 122, 150). Die Verseifung der Ester erfolgt mittelst Natriumcarbonat, oder durch Erhitzen mit 10 Th. eines Gemenges von Schwefelsäure, Wasser und Eisessig (gleiche Theile) auf 100° oder durch Wasser und Schwefelsäure (Ann. **221**, 265).

Ferner können die 3 isomeren Säuren aus den entsprechenden Nitrobenzaldehyden mittelst Natriumacetat etc. (s. S. 747) gewonnen werden (Ber. **14**, 830).

o-**Nitrozimmtsäure** ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus heissem Alkohol in filzigen Nadeln, schmilzt bei 240° und sublimirt theilweise unzersetzt. Färbt conc. Schwefelsäure beim Erwärmen dunkelblau. Durch Chromsäuremischung wird sie zu o-Nitrobenzoësäure, durch Chamäleonlösung zu o-Nitrobenzaldehyd (S. 667) oxydirt. Mit Brom verbindet sie sich nur schwierig zu dem Dibromide $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$, das bei 180° schmilzt und beim Erwärmen mit Natronlauge o-Nitrophenylpropiolsäure (S. 754) und dann Isatin bildet. Beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht Indol.

Der Aethylester der o-Nitrozimmtsäure ist in kaltem Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 44°. Beim Erwärmen mit wässerigem Schwefelammonium bildet er Carbostyril (S. 752), mit alkoh., zugleich Oxycarbo-

styril. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet er o-Amidozimmtsäureester (S. 752), mit Zinkstaub und Salzsäure Hydrocarbostyril (S. 705). Mit Brom verbindet sich der Ester leicht zu dem Dibromide $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$, das bei (110°) 71° schmilzt (Ann. **212**, 130) und zur Darstellung von o-Nitrophenylpropiolsäure (S. 754) dient.

m-Nitrozimmtsäure ist aus m-Nitrobenzaldehyd erhalten worden, bildet hellgelbe Nadeln, schmilzt bei 197° und giebt durch Oxydation m-Nitrobenzoësäure; ihr Aethylester schmilzt bei 79°. **p-Nitrozimmtsäure** (s. o.) krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen und schmilzt bei 286°. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie p-Nitrobenzoësäure, mit Schwefelsäure und Salpeter aber p-Nitrobenzaldehyd (s. S. 668). Ihr Aethylester ist in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich, bildet feine Nadeln und schmilzt bei 138°.

p-α-Dinitrozimmtsäure $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$ entsteht aus p-Nitrozimmtsäure durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure bei — 10°. Sie ist sehr unbeständig und zerfällt bei 0° in CO_2 und Dinitrostyrol (S. 743). Ihr Aethylester, aus p-Nitrozimmtsäureester, schmilzt bei 110° und bildet durch Reduction p-Amidophenylalanin (S. 705) (Ber. **16**, 850).

Amidozimmtsäuren.

α-Amidozimmtsäure $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$, aus Benzoylamidozimmtsäure erhalten (Ber. **17**, 1620) ist dem Phenylalanin (S. 704) sehr ähnlich, zersetzt sich bei 240° unter Bildung von Phenylvinylamin $C_6H_5.CH:CH(NH_2)$; durch Reduction giebt sie Phenylalanin.

Die im Benzolkern substituirten Amidozimmtsäuren $C_6H_4(NH_2).C_2H_2.CO_2.H$ können aus den 3 Nitrozimmtsäuren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten werden. Vortheilhafter gewinnt man sie durch Reduction mit Eisensulfat in alkalischer Lösung (v. S. 557).

Zur Darstellung der o-Amidosäure fügt man zu der siedend heissen Lösung von Eisenvitriol (50 Gr.) überschüssiges Ammoniak und die ammoniak. Lösung von o-Nitrozimmtsäure (5 Gr.), kocht auf dem Sandbade auf und lässt den braunschwarzen Niederschlag von Eisenoxydoxydul sich absetzen. Die Lösung muss nach Ammoniak riechen und ganz klar und reingelb sein, widrigenfalls man noch Ammoniak zufügt und erhitzt. Zu der filtrirten kalten Lösung des NH_4-Salzes der Amidosäure fügt man allmählig conc. Salzsäure, so lange noch die gelbe Säure gefällt wird (v. Ber. **15**, 2294). Ueber die Reduction mittelst Eisenvitriol und Barytwasser s. Ann. **221**, 266.

o-**Amidozimmtsäure** scheidet sich beim Versetzen ihrer Salzlösungen mit Salzsäure in gelben feinen Nadeln ab; sie schmilzt bei 158—159° unter Gasentwickelung. Sie ist in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich; die Lösungen fluoresciren blaugrün. Durch Diazotirung und Kochen mit Wasser bildet sie Orthocumarsäure. Durch Abspaltung von Wasser geht sie in ihr Lactim, das sog. Carbostyril (α-Oxychinolin) über (s. S. 701):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH:CH.CO.OH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH:CH \\ \diagdown N : C(OH)\end{matrix} + H_2O$$

α-Oxychinolin

Diese Anhydridbildung erfolgt bei längerem Kochen mit Salzsäure, schneller beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° oder beim Erhitzen der Acetylverbindung der o-Amidozimmtsäure. Beim Erhitzen der Säure für sich erfolgt (abweichend von der o-Amidohydrozimmtsäure, S. 705) keine Anhydridbildung (ähnlich wie bei der Orthocumarsäure).

Ihr Aethylester ist zuerst durch Reduction von o-Nitrozimmtsäureester mit Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung erhalten worden (Ber. **15**, 1422); leichter erhält man ihn durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der freien Amidosäure, Eindampfen und Fällen der wässerigen Lösung mit Natriumacetat, wobei er sich in feinen gelblichen Nadeln abscheidet, die bei 77° schmelzen. Seine Lösungen fluoresciren intensiv gelbgrün. Beim Erwärmen mit alkoh. $ZnCl_2$ auf 90° bildet er Aethyloxychinolin (s. oben); beim Eindampfen mit HCl-Säure entsteht Oxychinolin.

Aethylamidozimmtsäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH:CH.CO_2H \\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid und Kalilauge auf o-Amidozimmtsäure. Sie schmilzt bei 125° und bildet einen **Nitrosokörper**, aus welchem durch Reduction und Abspaltung von Wasser die sog. *Chinazol*-verbindungen entstehen (Ann. **221**, 285).

Durch Diazotirung der Amidozimmtsäure entsteht die Diazoverbindung, welche mit Natriumsulfit **o-Hydrazinzimmtsäure** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_2H_2.CO_2H \\ \diagdown NH.NH_2\end{matrix}$ bildet, aus der beim Erhitzen **Indazol** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}N$ entsteht (Ann. **221**, 280).

m- und p-**Amidozimmtsäure** $C_6H_4(NO_2).C_2H_2.CO_2H$, werden in gleicher Weise aus m- und p-Nitrozimmtsäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak erhalten (s. Ber. **15**, 2299); erstere schmilzt bei 181°, letztere bei 176°. Durch Kochen ihrer Diazoverbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren entstehen die Halogenzimmtsäuren (S. 700); durch Kochen mit Wasser m- und p-Cumarsäure.

Isomer mit der Zimmtsäure ist die **Atropasäure** $C_9H_8O_2$, welche aus Atropin, Tropasäure und Atrolactinsäure (S. 720) beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder mit Barythydrat entsteht (Ann. **195**, 147). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in monoklinen Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Aether, CS_2 und Benzol, schmilzt bei 106° und destillirt mit Wasserdämpfen über. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoësäure; durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht Hydroatropasäure; mit HCl und HBr verbindet sie sich zu α- und β-Halogenhydratropasäuren (S. 706).

Die Atropasäure verhält sich zur Zimmtsäure wie die Hydratropasäure zur Hydrozimmtsäure oder die Methylacrylsäure zur gew. Crotonsäure (vgl. S. 238):

$C_6H_5.CH:CH.CO_2H$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$
Zimmtsäure	Hydrozimmtsäure
$C_6H_5.C{\diagup CH_2 \atop \diagdown CO_2H}$	$C_6H_5.CH{\diagup CH_3 \atop \diagdown CO_2H}$
Atropasäure	Hydratropasäure.

Beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt sie, gleich allen ungesättigten Säuren, an der Stelle der zweiwerthigen Bindung und bildet Ameisensäure und α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$, während die Zimmtsäure in Benzoësäure und Essigsäure zerfällt.

Durch längeres Schmelzen oder Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure (in kleiner Menge schon beim Umkrystallisiren) wird die Atropasäure in 2 polymere Isatropasäuren $(C_9H_8O_2)_2$ umgewandelt (bei 237 u. 206° schmelzend), die sehr schwer löslich und nicht mehr additionsfähig sind.

Phenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH:C{\diagup CH_3 \atop \diagdown CO_2H}$ entsteht aus Benzaldehyd und Propionsäure (vgl. S. 747) und durch Einwirkung von Natrium auf Propionsäurebenzylester (vgl. S. 686). Schmilzt bei 78° und siedet bei 288°.

Isophenylcrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$ entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid durch Abspaltung von CO_2 aus der zunächst gebildeten Phenylparaconsäure (s. S. 737). Sie schmilzt bei 86° und zerfällt beim Kochen in H_2O und α-Naphtol $C_{10}H_7(OH)$. Mit HBr verbindet sie sich zu Phenyl-γ-brombuttersäure, welche mit Sodalösung Phenylbutyrolacton (s. S. 722) bildet.

Phenylangelikasäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:C{\diagup C_2H_5 \atop \diagdown CO_2H}$, aus Benzaldehyd und normaler Buttersäure, giebt mit Natriumamalgam die **Phenylvaleriansäure** $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$, deren Orthonitroproduct durch Reduction eine Orthoamidosäure und durch Abspaltung von Wasser deren Anhydrid — das **Aethylhydrocarbostyril**

$C_{11}H_{13}NO = C_6H_5\begin{matrix}\diagup CH_2.CH.C_2H_5 \\ \diagdown NH.\overset{|}{C}O\end{matrix}$ bildet, welches leicht in β-Aethylchinolin $C_9H_6(C_2H_5)N$ umgewandelt wird (analog der Bildung von Chinolin aus Orthoamidohydrozimmtsäure, S. 705).

Eine zweifach ungesättigte Säure ist die

Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2 = C_6H_5.C{:}C.CO_2H$ (v. S. 245). Sie entsteht aus α- und β-Bromzimmtsäure beim Kochen mit alkoh. Kali aus Phenylacetylennatrium $C_6H_5.C{:}CNa$ bei der Einwirkung von CO_2, aus β-Bromstyrol mit CO_2 und Natrium. Man gewinnt sie aus dem Dibromid des Zimmtsäureaethylesters (S. 749) durch Kochen mit alkoh. Kali (3 Mol.). Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder CS_2 in langen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 136—137° und sublimirt; unter Wasser schmilzt sie schon bei 80°. Mit Wasser auf 120° erhitzt zerfällt sie in CO_2 und Phenylacetylen. Sie verbindet sich mit 4Br und giebt mit HgNa Hydrozimmtsäure. Ihr Aethylester giebt durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser Benzoylessigsäureester (S. 709).

Nitrophenylpropiolsäuren $C_6H_4(NO_2).C{:}C.CO_2H$.

Die o-**Nitrophenylpropiolsäure** entsteht aus dem Dibromid der o-Nitrozimmtsäure durch Stehen mit wässerigem Natron. Leichter erhält man sie aus dem leicht darstellbaren Dibromid des o-Nitrozimmtsäureesters (S. 751) durch Mengen mit alkoh. Kali (3 Mol.) (Ann. **212**, 140). Im Handel kommt sie als 25procentige Pasta vor; zu ihrer Reinigung führt man sie zunächst in den Aethylester über. Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in Nadeln oder glänzenden Blättchen und zersetzt sich bei 156°. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO_2 und o-Nitrophenylacetylen, das überdestillirt (S. 741); durch Kochen mit Alkalien entsteht Isatin:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C{:}C.CO_2H \\ \diagdown NO_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\diagup\end{matrix}C.OH + CO_2.$$

In conc. Schwefelsäure löst sie sich unter Umwandlung in die isomere Isatogensäure, welche sogleich in CO_2 und Isatin zerfällt. Beim Erwärmen mit alkalischen Reductionsmitteln (Traubenzucker und Kalilauge, Eisen-

vitriol, H_2S, xanthogensaures Kali) geht sie glatt in Indigoblau über (Baeyer 1880):

$$2C_9H_5NO_4 + 2H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Es kann daher die o-Nitrophenylpropiolsäure als Ersatz des natürlichen Indigo, namentlich beim Zeugdruck dienen.

Der Aethylester der o-Nitrophenylpropiolsäure wird durch rasches Einleiten von HCl-Gas in das Gemenge der Säure mit 10 Th. absol. Alkohol bis zur Lösung erhalten. Er ist in Aether leicht löslich und scheidet sich in grossen Krystallen ab, die bei 60—61° schmelzen. Seine Verseifung geschieht durch Erhitzen mit einem Gemenge von Schwefelsäure, Wasser und Eisessig (nach gleichen Theilen) auf 100° (v. S. 750). Beim Lösen in Schwefelsäure verwandelt er sich in den isomeren Isatogensäureester. Durch Schwefelammonium wird er zu Indoxylsäureester reducirt.

p-Nitrophenylpropiolsäure entsteht aus p-Nitrozimmtsäureester in gleicher Weise wie die Orthosäure (Ann. **212**, 139, 150). Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 198° (181°). Durch Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO_2 und p-Nitrophenylacetylen. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° bildet sie p-Nitroacetophenon (s. S. 677).

Ihr Aethylester krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 126°. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 35° entsteht aus ihm p-Nitrobenzoylessigsäure (S. 709).

o-Amidophenylpropiolsäure entsteht durch Reduction der Orthonitrophenylpropiolsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak (Ber. **16**, 679). Sie scheidet sich als gelbliches Krystallpulver ab und schmilzt bei 128—130° unter Zersetzung in CO_2 und o-Amidophenylacetylen (S. 741). Durch Kochen mit Wasser bildet sie o-Amidoacetophenon (S. 677).

Durch Kochen mit Salzsäure entsteht γ-Chlorcarbostyril, durch Erhitzen mit Schwefelsäure γ-Oxycarbostyril, wobei eine ringförmige Atomschliessung stattfindet (s. Ber. **15**, 2147):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C{:}C.CO_2H \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HCl = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CCl{:}CH\diagdown \\ \diagdown N\!=\!=\!=\!=\diagup\end{matrix}C.OH + H_2O$$

γ-Chlorcarbostyril.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht ihr Diazochlorid, das bei 70° Cinnolinoxycarbonsäure (s. diese) bildet.

Ketonsäuren (vgl. S. 707).

Von den ungesättigten α-Ketonsäuren ist nur bekannt die **Cinnamylameisensäure** $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CO_2H$. Sie entsteht analog der Benzoylameisensäure, aus Zimmtsäurechlorid (Cinnamylchlorid) mittelst CNK etc.; ferner durch Condensation von Benz-

aldehyd und Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ mittelst HCl-Gas (v. S. 663). Sie bildet eine gummiartige Masse und wird durch Alkalien schon in der Kälte allmählig in ihre Componenten zerlegt.

Ihre Orthonitroverbindung entsteht in gleicher Weise aus o-Nitrobenzaldehyd, schmilzt bei 135° und wird durch Alkalien schon in der Kälte, unter Abspaltung von Oxalsäure (v. S. 667 u. 746) in Indigo verwandelt (Ber. 15, 2863),

$$2C_6H_4(NO_2).C_2H_2.CO.CO_2H + 2H_2O$$
$$= \underset{\text{Indigo.}}{(C_6H_4{:}C_2ONH)_2} + 2C_2O_4H_2 + 2H_2O$$

Ungesättigte β-Ketonsäuren entstehen durch Condensation von Benzolen mit Maleïnsäureanhydrid etc. mittelst $AlCl_3$ (v. Benzoylpropionsäure, S. 756) (ähnlich wie sich auch Phtalsäureanhydrid mit Fettsäuren und Benzolen condensirt, s. S. 734):

$$C_6H_6 + C_2H_2(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_2H_2.CO_2H.$$

Benzoylacrylsäure $C_6H_5.CO.CH{:}CH.CO_2H$, aus Benzol und Maleïnsäureanhydrid, krystallisirt mit Wasser in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 64°, wasserfrei bei 97° (Ber. 15, 889). Durch Reduction bildet sie Benzoylpropionsäure (S. 709).

Benzoylcrotonsäure $C_6H_5.CO.C_3H_4.CO_2H$, aus Benzol und Citraconsäureanhydrid, schmilzt bei 113°.

Benzyliden-acetessigsäure $C_6H_5.CH{:}C\left\langle\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$. Ihr Aethylester entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetessigsäureester mittelst HCl oder $ZnCl_2$. Er erstarrt zuweilen krystallinisch und schmilzt bei 60°; siedet gegen 296°. Mit Aethyl- und Diaethylacetessigester condensirt sich Benzaldehyd unter Einwirkung auf die Methylgruppe (Ann. 218, 181).

Oxysäuren.

Die ungesättigten Oxysäuren oder Phenolsäuren, welche das Hydroxyl im Benzolkern enthalten, können aus den ungesättigten Amidosäuren (den Amidozimmtsäuren) durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser erhalten werden. Synthetisch gewinnt man sie aus den Oxybenzaldehyden $C_6H_4(OH).CHO$ durch Condensation mit den Natriumsalzen der Fettsäuren (s. S. 747). Diejenigen Isomeren, welche zur Orthoreihe gehören, vermögen hierbei durch Austritt von Wasser innere Anhydride (δ-Lactone) zu bilden, welche Cumarine genannt werden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH{:}CH.CO_2H\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\text{———}\\CH{:}CH\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O.$$

Eine andere synthetische Bildungsweise der Cumarine besteht in der Condensation von Phenolen mit Acetessigsäureester beim Erhitzen mit Schwefelsäure (Ber. **16**, 2126, **17**, Ref. 138):

$$C_6H_5.OH + CO\langle{}^{CH_3}_{CH_2.CO_2R} = C_6H_4\langle{}^{O\text{———}}_{C(CH_3):CH}\rangle CO + H_2O + R.OH;$$

es reagirt so namentlich leicht das Resorcin unter Bildung von β-Methylumbelliferon.

Eine analoge Reaction besteht in der Condensation von Phenolen mit Aepfelsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder $ZnCl_2$ (wobei die Aepfelsäure wahrscheinlich zunächst Malonsäurealdehyd $CHO.CH_2.CO_2H$ bildet) (Ber. **17**, 929):

$$\underset{\text{Resorcin}}{C_6H_4(OH)_2} + CHO.CH_2.CO_2H = \underset{\text{Umbelliferon.}}{C_6H_3(OH)\langle{}^{O\text{——}}_{CH:CH}\rangle CO} + 2H_2O$$

Oxyphenylacrylsären $C_6H_4\langle{}^{OH}_{CH:CH.CO_2H}$, Cumarsäuren*).

Die **Metacumarsäure** (1, 3), aus m-Amidozimmtsäure und aus m-Oxybenzaldehyd (S. 747), krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Prismen und schmilzt bei 191°. Durch HgNa bildet sie Hydrometacumarsäure (S. 719).

Paracumarsäure (1, 4) entsteht aus p-Amidozimmtsäure und aus p-Oxybenzaldehyd, ferner durch Kochen von Aloëextract mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und schmilzt bei 206°. Durch Natriumamalgam bildet sie Hydroparacumarsäure; durch Schmelzen mit KOH zerfällt sie in p-Oxybenzoësäure und Essigsäure.

Die **Orthocumarsäure** (1, 2) findet sich im Steinklee (Melilotus officinalis) neben o-Hydrocumarsäure, und in den Fahamblättern. Sie entsteht aus Orthoamidozimmtsäure mittelst salpetriger Säure; ihre Acetylverbindung wird aus Salicylaldehyd mit Natriumacetat etc. erhalten (Ber. **10**, 284):

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{CHO} + 2CH_3.CO_2H = \underset{\text{Acetylcumarsäure.}}{C_6H_4\langle{}^{O.CO.CH_3}_{CH:CH.CO_2H}} + 2H_2O$$

Man gewinnt sie am leichtesten aus Cumarin durch andauerndes Kochen mit conc. Kalilauge.

Zur Darstellung löst man Cumarin (5 Gr.) in KOH (10 Gr.) und Wasser (5 Gr.) und kocht in einem Kolben bis sich Wasserstoff zu entwickeln beginnt. Die Schmelze löst man in Wasser,

*) Isomer mit ihnen sind die Phenyloxyacrylsäuren (S. 722).

fällt mit Salzsäure und trennt die Cumarsäure von unverändertem Cumarin mit Sodalösung.

Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 202⁰ unter Zersetzung. Mit Natriumamalgam bildet sie Melilotsäure; beim Schmelzen mit KOH zerfällt sie in Salicylsäure und Essigsäure. Die Lösungen ihrer Alkalisalze sind gelb gefärbt und fluoresciren maigrün. Die Acetylcumarsäure (s. oben) schmilzt bei 146⁰ und wird durch Alkalien in Essigsäure und Cumarsäure gespalten. Beim Erhitzen zerfällt sie in Essigsäure und Cumarin. Die freie Cumarsäure bildet beim Erhitzen für sich kein Cumarin, sondern erst beim Erhitzen mit Essigsäurechlorid oder -anhydrid.

Verschieden von der Orthocumarsäure (β) ist die sog. α-Cumarsäure oder **Cumarinsäure** $C_6H_4\langle{}^{OH}_{C_2H_2.CO_2H}$, welche nur in ihren Salzen und Aethern besteht, und in freiem Zustande sogleich in Wasser und ihr Anhydrid, das Cumarin zerfällt. Ihre Beziehungen zu der gew. Cumarsäure sind ganz ähnlich denen der Maleïnsäure zur Fumarsäure und noch nicht näher aufgeklärt. Die basischen Salze der Cumarinsäure, wie $C_6H_4(ONa).C_2H_2.CO_2Na$, entstehen beim Kochen von Cumarin mit verdünnten Alkalien, und sind verschieden von den Salzen der gew. Cumarsäure, welche durch starkes Erhitzen von Cumarin mit Alkalien erhalten werden (s.o.);aus den ersteren wird durch Säuren Cumarin, aus den letzteren Cumarsäure gefällt. Kocht man Cumarin mit KOH (2 Mol.) und Methyljodid (2 Mol.) in alkoholischer Lösung, so entsteht ein Dimethylaether, aus welchem durch Verseifen **Methylcumarinsäure** $C_6H_4(O.CH_3).C_2H_2.CO_2H$ erhalten wird, die bei 90⁰ schmilzt; durch stärkeres Erhitzen (auf 150⁰) entsteht dagegen ein isomerer Dimethylaether, der durch Verseifen **Methylcumarsäure**, bei 182⁰ schmelzend, giebt. Letztere Säure erhält man leichter aus Cumarsäure durch Kochen mit KOH (1 Mol.), Methyljodid und Alkohol. Sie entsteht ferner direct aus Methylsalicylaldehyd $C_6H_4(O.CH_3).CHO$ (S. 672) mit Natriumacetat etc. Durch stärkeres Erhitzen oder Kochen mit Salzsäure, wie auch durch Sonnenlicht geht die Methylcumarinsäure in die beständige Methylcumarsäure über. Durch Natriumamalgam werden beide Säuren in Methylmelilotsäure verwandelt; ebenso bilden sie mit Brom dasselbe Additionsproduct. Durch Oxydation mit Chamäleonlösung geben beide Methylsalicylsäure. Ein ganz gleiches Verhalten zeigen **Aethylcumarinsäure** und **Aethylcumarsäure** $C_6H_4(O.C_2H_5).C_2H_2.CO_2H$; erstere schmilzt bei 102⁰, letztere bei 133⁰ (s. Ann. **216**, 139).

Das **Cumarin** $C_9H_6O_2 = C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown C_2H_2 \diagup\end{smallmatrix}CO$, das Anhydrid der Cumarinsäure findet sich im Waldmeister (Asperula odorata), in den Tonkabohnen (von Dipterix odorata), im Steinklee (Melilotus officinalis). Künstlich gewinnt man es durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid; es entsteht zunächst Acetylcumarsäure, welche weiter in Essigsäure und Cumarin zerfällt (S. 757). Es löst sich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Prismen, besitzt den Geruch des Waldmeisters, schmilzt bei 67° und destillirt bei 290°. In Kalilauge löst es sich beim Erwärmen mit gelber Farbe; beim Kochen entsteht zunächst Cumarinsäure und dann Cumarsäure (s. oben). Durch Chamäleonlösung wird es (ähnlich den homologen Phenolen) verbrannt. Durch Natriumamalgam wird es in Melilotsäure (S. 718) übergeführt. Mit Brom bildet es ein Dibromid $C_9H_6Br_2O_2$, das bei 105° schmilzt.

In analoger Weise wie das Cumarin entstehen aus Salicylaldehyd mittelst der höheren Fettsäuren die homologen Cumarine (v. S. 747). **Propionyl-cumarin** $C_{10}H_8O_2$, mittelst Propionsäure, schmilzt bei 90° und siedet bei 292°. **Butyryl-cumarin** $C_{11}H_{10}O_2$, mittelst Buttersäure, schmilzt bei 71° und siedet bei 299°. Die aus ihm entstehende **Ortho-butyryl-cumarsäure** $C_6H_4.(OH).C_4H_6.CO_2H = C_{11}H_{12}O_3$ schmilzt bei 174°.

Die aus den Alkyl-oxybenzaldehyden (Methylsalicylaldehyd, Methylanisaldehyd) entstehenden Alkyl-aethersäuren, wie

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O.CH_3 \\ \diagdown CH{:}CH.CO_2H\end{smallmatrix} \qquad C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O.CH_3 \\ \diagdown CH{:}C(CH_3).CO_2H\end{smallmatrix} \quad \text{etc.}$$

Methyloxyphenylacrylsäure — Methyloxyphenylcrotonsäure

bilden bei der Einwirkung von HBr und Sodalösung durch Abspaltung von CO_2 Aether ungesättigter Phenole (ähnlich wie Styrol aus Zimmtsäure entsteht), wie

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O.CH_3 \\ \diagdown CH{:}CH_2\end{smallmatrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O.CH_3 \\ \diagdown CH{:}CH.CH_3\end{smallmatrix} \quad \text{etc.}$$

Vinylanisol — Propenylanisol,

von denen letzteres das im Anisöl enthaltene Anethol (S. 673) darstellt.

Durch Kochen von Cumarindibromid (s. o.) mit alkoh. Kali entsteht **Cumarilsäure** $C_9H_6O_3$, welche bei 191° schmilzt und sich nicht mit Brom oder HBr verbindet. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Salicylsäure und Essigsäure gespalten. Beim Destilliren mit Kalk zerfällt sie in CO_2 und **Cumaron** C_8H_6O, ein

bei 169⁰ siedendes Oel. Durch Natriumamalgam bildet sie **Hydrocumarilsäure** $C_9H_8O_3$, welche bei 116⁰ schmilzt. Die Constitution dieser Verbindungen entspricht wahrscheinlich den Formeln (s. Ann. **216**, 170):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}C.CO_2H, \quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}CH, \quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup\end{matrix}CH.CO_2H$$

Cumarilsäure — Cumaron — Hydrocumarilsäure.

Dioxysäuren.

Dioxyphenylacrylsäuren sind die Kaffeesäure und ihre Methylaether: Ferula- und Isoferulasäure; ferner die Umbellsäure, deren Anhydrid das Umbelliferon darstellt. Die erstern Säuren stehen in naher Beziehung zur Protocatechusäure und deren Aethern, der Vanillinsäure und Isovanillinsäure, indem sie dieselbe Stellung der Seitengruppen besitzen (vgl. S. 725):

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{ll}CH:CH.CO_2H & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (4)\end{array}\right. \quad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH:CH.CO_2H\\ (O.CH_3)\\ OH\end{array}\right. \quad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH:CH.CO_2H\\ OH\\ O.CH_3\end{array}\right.$$

Kaffeesäure — Ferulasäure — Isoferulasäure.

In der Umbellsäure haben die Seitengruppen dieselbe Stellung wie in der β-Resorcylsäure (S. 723); ein Hydroxyl befindet sich zur C-haltigen Seitenkette in der Orthostellung, und vermag daher die Umbellsäure ein inneres Anhydrid (das Umbelliferon) zu bilden, ähnlich wie die Orthocumarsäure Cumarin giebt:

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{ll}CH:CH.CO_2H & (1)\\ OH & (2)\\ OH & (4)\end{array}\right. \qquad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}C_2H_2.CO\\ O\diagup\\ OH\end{array}\right.$$

Umbellsäure — Umbelliferon.

Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ entsteht beim Kochen von Kaffeegerbsäure (S. 731) mit Kalilauge; künstlich wird sie aus Protocatechualdehyd durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, und Verseifen der zunächst gebildeten Diacetylverbindung erhalten. Sie krystallisirt in gelblichen Prismen und ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung reducirt beim Erwärmen Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferoxydlösung. Eisenchlorid bringt eine grüne Färbung hervor, welche nach Zusatz von Soda dunkelroth wird. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Kaffeesäure in Protocatechusäure und Essigsäure. Bei der trockenen Destillation bildet sie Pyrocatechin. Durch Natriumamalgam wird sie in Hydrokaffeesäure (S. 727) verwandelt.

Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$ stellt den dem Vanillin entsprechenden Methyl-phenolaether der Kaffeesäure dar. Sie findet sich in der Asa foetida, aus welcher sie durch Fällen der alkoh. Lösung mit Bleiacetat und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelsäure gewonnen wird. Synthetisch ist sie aus Vanillin durch Erhitzen

mit Natriumacetat etc. erhalten worden. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 169⁰. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt sie in Protocatechusäure und Essigsäure. Durch Oxydation ihrer Acetverbindung mit Kaliumpermanganat entsteht Acetvanillin.

Isoferulasäure, Hesperitinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ (s. oben) ist zuerst aus dem Glycoside Hesperidin erhalten worden und entsteht durch partielle Methylirung von Kaffeesäure (neben wenig Ferulasäure). Sie schmilzt bei 228⁰ und zerfällt beim Schmelzen mit KOH in Protocatechusäure und Essigsäure. Durch Oxydation ihrer Acetylverbindung entsteht Isovanillinsäure; mit Natriumamalgam bildet sie Isohydroferulasäure (S. 727).

Durch weitere Methylirung von Ferula- und Isoferulasäure, wie auch von Kaffeesäure, entsteht die Dimethylkaffeesäure $C_6H_3(O.CH_3)_2.C_2H_2.CO_2H$, welche bei 181⁰ schmilzt und durch Chamäleonlösung zu Dimethylprotocatechusäure oxydirt wird. Die Methylenkaffeesäure $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!>CH_2\right).C_2H_2.CO_2H$ wird auch synthetisch aus Piperonal (S. 675) mittelst Natriumacetat etc. gewonnen.

Umbellsäure $C_9H_8O_4 = C_6H_3(OH)_2.C_2H_2.CO_2H$ (s. o.) wird aus Umbelliferon durch Erwärmen mit Kalilauge und Fällen mit Säuren erhalten; ein gelbes Pulver, das sich gegen 240⁰ zersetzt. Ihr dem Cumarin entsprechendes Anhydrid ist das

Umbelliferon $C_9H_6O_3$, Oxycumarin. Es findet sich in der Rinde von Daphne mezereum und entsteht bei der Destillation verschiedener Umbelliferaharze, wie Galbanum und Asa foetida. Synthetisch entsteht es aus β-Resorcylaldehyd $C_6H_3(OH)_2.CHO$ mittelst Natriumacetat etc.; ferner durch Condensation von Resorcin mit Aepfelsäure (s. S. 757). Es bildet feine Nadeln, die in heissem Wasser und Aether schwer löslich sind, schmilzt bei 224⁰ und sublimirt unzersetzt; beim Erhitzen zeigt es einen Cumarinähnlichen Geruch. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer Fluorescenz. In kalter Alkalilauge löst es sich unverändert auf; beim Erwärmen entsteht Umbellsäure. Durch Natriumamalgam wird es in Hydroumbellsäure (S. 727) übergeführt. Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet es β-Resorcylsäure und Resorcin.

Beim Behandeln mit Methyljodid und Aetzkali in alkoh. Lösung zeigt das Umbelliferon ein ganz analoges Verhalten, wie das Cumarin (s. S. 758); es entstehen hierbei die **α-Dimethylumbellsäure** und die beständigere **β-Dimethylumbellsäure** $C_6H_3(O.CH_3)_2.C_2H_2.CO_2H$, welche der Methylcumarinsäure und Methylcumarsäure entsprechen (Ber. **16**, 2115).

Das sog. **β-Methylumbelliferon** $C_6H_3(OH)\begin{smallmatrix}<O\text{———}\\<C(CH_3):CH\end{smallmatrix}\!>CO$ ist synthetisch durch Condensation von Resorcin mit Acetessigester er-

halten worden (s. S. 757). Es schmilzt bei 185°; mit KOH geschmolzen bildet es Resacetophenon $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_3$ (S. 678) und Resorcin (Ber. **16**, 2120).

In naher Beziehung zur Ferulasäure stehen Eugenol und Coniferylalkohol (s. S. 674), welche dieselbe Stellung der Seitengruppen besitzen:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH:CH_2 & (1)\\ O.CH_3 & (3)\\ OH & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CH:CH.CH_2.OH & (1)\\ O.CH_3 & (3)\\ OH & (4)\end{cases}$$

Eugenol — Coniferylalkohol.

Das **Eugenol** $C_{10}H_{12}O_2$ (Eugensäure, Nelkensäure) findet sich im Nelkenöl (aus den Blättern von Caryophyllus aromaticus), im Pimentöl (aus den Früchten von Myrtus Pimenta) und in einigen andern aetherischen Oelen. Das Nelkenöl ist ein Gemenge von Eugenol und Terpentinöl; beim Schütteln desselben mit alkoholischer Kalilösung erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, dem Kaliumsalz des Eugenols, welche man abpresst, mit Alkohol wäscht und mit Säuren zerlegt. Das Eugenol bildet ein aromatisch riechendes Oel, das bei 247° siedet. Durch Eisenchlorid wird die alkoh. Lösung blau gefärbt. Es besitzt alle Eigenschaften eines Phenols; durch Säurechloride wird in ihm ein Wasserstoff ersetzt. Beim Erhitzen mit HJ-Säure entweicht Methyljodid. Beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat entstehen Homovanillin, Vanillin und Vanillinsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Essigsäure. Durch Einwirkung von Methyljodid und Kalilauge entsteht Methyleugenol $C_6H_3(O.CH_3)_2.C_3H_5$, das mit Chromsäuremischung oxydirt Dimethylprotocatechusäure bildet. Die Seitengruppe C_3H_5 im Eugenol scheint die Constitution des Allyls $CH_2.CH:CH_2$ zu haben (s. Ber. **15**, 2069).

Eine zweifach ungesättigte Dioxysäure ist die

Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>CH_2\right).CH:CH.CH:CH.CO_2H$ mit derselben Stellung der Seitengruppen wie die Protocatechusäure. Ihr Kaliumsalz scheidet sich beim Kochen des Alkaloïdes Piperin mit alkoh. Kalilösung in glänzenden Prismen aus. Die freie Säure ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus heissem Alkohol in langen Nadeln, die bei 217° schmelzen. Mit 1 Aeq. der Basen bildet sie schwer lösliche Salze. Sie verbindet sich mit 4 Atomen Brom. Mit Chamäleonlösung erwärmt wird sie zu Piperonal (S. 674) oxydirt; mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt sie in Essigsäure, Oxalsäure und Protocatechusäure. Durch Chromsäurelösung wird sie vollständig verbrannt. Durch Natriumamalgam entstehen zwei isomere **Hydropiperinsäuren** $C_{12}H_{12}O_4$, α und β. Die α-Säure

schmilzt bei 78⁰ und geht beim Erwärmen mit Natronlauge in die β-Säure über, welche bei 131⁰ schmilzt. Die α-Säure vereinigt sich mit Brom zu einem Dibromide; die β-Säure bildet mit NaHg die sog. **Piperhydronsäure** $C_{12}H_{14}O_4$, welche bei 96⁰ schmilzt (Ann. **216**, 171).

Anhydride (δ-Lactone) von ungesättigten Trioxysäuren sind Aesculetin und Daphnetin, welche auch als Dioxycumarine bezeichnet werden können:

$$C_6H_2\begin{cases}CH:CH.CO & (1)\\ -O & (2)\\ (OH)_2 & (4,6)\end{cases} \qquad C_6H_2\begin{cases}CH:CH.CO & (1)\\ -O & (2)\\ (OH)_2 & (3,4)\end{cases}$$

Aesculetin **Daphnetin.**

Im Aesculetin haben die 3 Hydroxyle dieselbe Stellung, wie im Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ (1, 3, 5), im Daphnetin sind sie wie im Pyrogallol benachbart. Die ihnen entsprechenden Säuren sind nur als Triaethyl-aethersäuren bekannt:

$$C_6H_2\begin{cases}CH:CH.CO_2H & (1)\\ (O.C_2H_5)_3 & (2,4,6)\end{cases} \qquad C_6H_2\begin{cases}CH:CH\ CO_2H & (1)\\ (O.C_2H_5)_3 & (2,3,4)\end{cases}$$

Triaethylaesculetinsäure **Triaethyldaphnetinsäure.**

Das **Aesculetin** $C_9H_6O_4$ findet sich in der Rinde der Rosskastanie theils in freiem Zustande, theils als Glycosid Aesculin, aus welchem es durch Spaltung mittelst Säuren oder Fermenten erhalten wird. Es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in feinen Nadeln oder Blättchen und löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Es reducirt Silberlösung und alkalische Kupferlösung und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Durch Einwirkung von Aethyljodid und Aetzkali entstehen aus ihm (analog dem Verhalten von Umbelliferon und Cumarin) zwei isomere **Triaethyl-aesculetinsäuren** (s. o.), aus denen durch Oxydation mit MnO_4K eine Triaethoxybenzoësäure $C_6H_2(O.C_2H_5)_3.CO_2H$ gebildet wird; letztere giebt durch Abspaltung von CO_2 ein Triaethoxybenzol $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$, das beim Schmelzen mit KOH Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ bildet (Ber. **16**, 2113).

Daphnetin $C_9H_6O_4$ (s. o.) wird aus seinem Glycoside Daphnin durch Spaltung gewonnen; synthetisch entsteht es durch Condensation von Pyrogallol mit Aepfelsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure (s. S. 757). Krystallisirt in gelblichen Nadeln oder Prismen, die bei 255⁰ schmelzen. Reducirt Silberlösung und alkal. Kupferlösung schon in der Kälte und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Aethyljodid und Aetzkali entsteht aus ihm **Triaethyldaphnetinsäure** $C_6H_2(O.C_2H_5)_3.C_2H_2\ CO_2H$, aus welcher durch Oxydation mit MnO_4K Triaethylpyrogallocarbonsäure (S. 729) gebildet wird (Ber. **17**, 1089).

Eine ungesättigte *zweibasische* Säure ist die

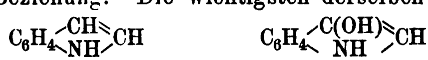
Benzalmalonsäure $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$, welche durch Condensation

von Benzaldehyd mit Malonsäure beim Erwärmen mit Eisessig gebildet wird (s. S. 663). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Prismen und schmilzt bei 196^0 unter Zersetzung in CO_2 und Zimmtsäure. Beim Kochen mit Wasser wird sie allmählig in Benzaldehyd und Malonsäure gespalten, während ihre Salze beständig sind. Durch NaHg wird sie in Benzylmalonsäure (S. 736) verwandelt. Durch Einwirkung von Brom auf ihr Natriumsalz entsteht α-Bromzimmtsäure. Ihr Diaethylester $C_6H_5.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$ entsteht aus Benzaldehyd und Malonsäureester mittelst HCl oder $ZnCl_2$ und siedet unter geringer Zersetzung gegen 310^0. Mit wässeriger Natronlauge verseift giebt er Benzalmalonsäure (Ann. **218**, 121).

Durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Malonsäure entsteht β-Carbostyrilcarbonsäure, ein Derivat des Chinolins (Ber. **17**, 459).

Indolgruppe.

Dieselbe umfasst eine Reihe von Körpern, welche als Derivate des einfachsten derselben, des **Indols** C_8H_7N, aufgefasst werden können. Sie sind zuerst aus dem Indigoblau erhalten worden und stehen zu letzterem in naher genetischer Beziehung. Die wichtigsten derselben sind:



Indol — Indoxyl



Oxindol — Dioxindol — Isatin.

Die drei letzteren Körper stellen, ihren synthetischen Bildungsweisen entsprechend, Amidanhydride von Orthoamidosäuren des Benzols dar (s. S. 701). Das Oxindol ist das Lactam der o-Amidophenylessigsäure (S. 702), das Dioxindol das Lactam o-Amidomandelsäure (S. 718), während das Isatin das Lactim der o-Amidobenzoylameisensäure (S. 708) darstellt. Anderseits können diese drei Körper in einander umgewandelt werden, sind zuerst aus dem Isatin erhalten worden, und können durch völlige Reduction in Indol übergeführt werden. Alle Indolkörper enthalten eine aus 4 C-Atomen (von denen 2 dem Benzolkern angehören) und einem N-Atom bestehende geschlossene Kette (s. S. 701), wie eine solche auch im Pyrrol enthalten ist, und kann daher

das Indol als Benzolpyrrol bezeichnet werden. Durch Sprengung des Pyrrolringes (durch Oxydationen etc.) werden die Indolkörper in Orthoamidosäuren des Benzols übergeführt. Die Erkenntniss der Indolkörper und ihrer Beziehungen zum Indigo beruht im Wesentlichsten auf den Untersuchungen von A. Baeyer (s. Ber. **13**, 2254. **16**, 2188.

Das **Indol** C_8H_7N ist zuerst durch Destillation von Oxindol und eines Reductionsproductes von Indigoblau mit Zinkstaub erhalten worden; ferner durch Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile. Von besonderem theoretischem Interesse ist seine Bildung aus o-Nitrophenylacetaldehyd (S. 670) durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak, ferner aus o-Amidochlorstyrol (S. 743) mit Natriumalkoholat:

$$C_6H_4\langle{}^{CH:CHCl}_{NH_2} = C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH + HCl.$$

Nach dieser Bildungsweise kann das Indol als das Anhydrid des o-Amidophenyl-vinylalkohols $C_6H_4(NH_2).CH:CH.OH$ aufgefasst werden.

Ausserdem entsteht das Indol nach verschiedenen anderen Reactionen. So beim Leiten der Dämpfe von mono- und dialkylirten Anilinen und Orthotoluidinen durch ein glühendes Rohr (Ber. **10**, 1262), durch Destillation von Nitropropenylbenzoësäure (S. 722) mit Kalk. Es entsteht ferner bei der Pankreasfäulniss von Albuminaten, oder (neben Skatol) beim Schmelzen derselben mit Kali und wird am leichtesten nach dem ersteren Verfahren gewonnen (Ber. **8**, 336). Bemerkenswerth ist auch seine Bildung aus Chinolinderivaton; so beim Schmelzen von Carbostyril mit Kali, beim Leiten von Tetrahydrochinolin durch ein glühendes Rohr.

Das Indol krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 52° und siedet gegen 245° unter theilweiser Zersetzung; mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig. Die Dampfdichte (im luftverdünnten Raum) entspricht der Formel C_8H_7N. Es besitzt einen eigenthümlichen, dem Naphtylamin ähnlichen Geruch. Die alkoh. Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschroth. Fügt man zu der wässerigen Lösung etwas rauchende Salpetersäure (oder Natriumnitrit und Schwefelsäure), so wird sie roth gefärbt und scheidet ein rothes Nitrat von sog. Nitrosoindol (von complicirterer Zusammensetzung) ab.

Das Indol besitzt nur schwach basische Eigenschaften und wird von verdünnter Salzsäure kaum gelöst; seine Salze werden durch Wasser zerlegt. Mit Pikrinsäure bildet es eine aus Benzol in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Leitet man durch in Wasser suspendirten Indol Ozon, so scheidet sich allmählig Indigoblau ab.

Beim Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid auf 180⁰ entsteht **Acetylindol** $C_6H_4\langle\frac{CH:CH}{N(C_2H_3O)}\rangle$, das bei 183⁰ schmilzt. Durch Erwärmen von Oxindol mit PCl_5 und $POCl_3$ entsteht Dichlorindol $C_6H_4\langle\frac{CCl:CCl}{HN}\rangle$ (bei 104⁰ schmelzende, glänzende Blättchen) das mit Methyljodid und alkoh. Natron **Methyldichlorindol** $C_6H_4\langle\frac{CCl:CCl}{N(CH_3)}\rangle$ bildet (Ber. 15, 786).

Polymer mit Indol sind das sog. **Isoindol** $C_{16}H_{14}N_2$ (S. 677) und das **Diindol** $C_{16}H_{14}N_2$ oder **Indolin**. Letzteres entsteht aus Indigoweiss durch Erhitzen mit Barytwasser und Zinkstaub, sublimirt in gelben Nadeln und schmilzt bei 140⁰.

Alkylindole:

$C_6H_4\langle\frac{CH:CH}{N(CH_3)}\rangle$	$C_6H_4\langle\frac{CH:C(CH_3)}{NH}\rangle$	$C_6H_4\langle\frac{C(CH_3):CH}{NH}\rangle$
Methylindol	**α-Methylindol** **Methylketol**	**β-Methylindol** **Skatol (?)**

Methylindol $C_8H_6N(CH_3)$ ist aus dem Condensationsproduct von Phenylmethylhydrazin (S. 611) mit Benztraubensäure erhalten worden; es entsteht zunächst **Methylindolcarbonsäure**, die sich in CO_2 und Methylindol spaltet (Ber. 17, 559). Es bildet ein bei 239⁰ siedendes Oel und verhält sich dem Indol sehr ähnlich. Durch Oxydation entsteht aus ihm Methylpseudoisatin. Das in analoger Weise entstehende **Aethylindol** $C_8H_6N.C_2H_5$ (gegen 247⁰ siedend) bildet Aethylpseudoisatin (s. S. 773).

α-Methylindol $C_8H_5(CH_3)NH$, **Methylketol** entsteht durch Anhydridbildung von o-Amidobenzyl-methylketon (s. S. 678). Es krystallisirt in dünnen Blättchen, schmilzt bei 56⁰, riecht ähnlich wie Indol und zeigt ganz ähnliche Reactionen. Durch Oxydation mit Chamäleon wird es (durch Spaltung des Pyrrolringes an der Stelle der zweiwerthigen Bindung) in Acetyl-o-amidobenzoësäure $C_6H_4\langle\frac{CO_2H}{NH.CO.CH_3}$ (S. 675) übergeführt.

Skatol, β-Methylindol $C_8H_5(CH_3)NH$ (?), findet sich in den menschlichen Fäces (neben wenig Indol). Es entsteht aus reducirtem Indigo neben Indol (S. 765), ferner bei der Fäulniss von

Eiweissstoffen, oder (neben Indol) beim Schmelzen derselben mit Kali; bei der Fäulniss entsteht zunächst **Skatolcarbonsäure** $C_9H_8N.CO_2H$, welche bei 161° schmilzt und in CO_2 und Skatol zerfällt. Synthetisch entsteht Skatol durch Erhitzen von Glycerin mit $ZnCl_2$-Anilin, ferner durch Destilation von Nitrocuminsäure (S. 707) mit Zinkstaub oder Eisenfeile (Ber. **16**, 710, 2927). Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 94° und besitzt in ganz reinem Zustande einen stechenden (nicht fäcalartigen) Geruch.

Oxindol $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO$, das Lactam der o-Amidophenylessigsäure (S. 764), ist zuerst durch Reduction von Dioxindol mit Zinn und Salzsäure oder mit NaHg in saurer Lösung erhalten worden; ferner entsteht es aus Acetyl-o-amidomandelsäure (S. 718) durch Reduction mit HJ-Säure. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln und schmilzt bei 120°. An der Luft oxydirt es sich in feuchtem Zustande zu Dioxindol; bei längerem Kochen reducirt es ammoniak. Silberlösung. Es besitzt basische und schwach saure Eigenschaften, bildet ein beständiges HCl-Salz und löst sich in Alkalien. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° wird es in o-Amidophenylessigsäure (S. 764) übergeführt.

Durch Kochen von Oxindol mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyl-oxindol $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CO}_{N.CO.CH_3}$, das in langen Nadeln krystallisirt und bei 126° schmilzt. In Natronlauge löst es sich zu Acetyl-o-amidophenylessigsäure (S. 702). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung von Oxindol entsteht unter Umlagerung Isatoxim (S. 773) das früher für Nitrosooxindol gehalten wurde; letzteres giebt durch Reduction mit Zinn und Salzsäure das sog. **Amido-oxindol** $C_6H_4\langle{}^{CH(NH_2)}_{NH}\rangle CO$ (?), das durch Eisenchlorid zu Isatin oxydirt wird.

Isomer mit diesem Amidooxindol ist das p-**Amidooxindol** $H_2N.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO$, das durch Reduction von Dinitrophenylessigsäure (S. 701) erhalten wird. Durch Einwirkung von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol bildet es ebenfalls Isatoxim (Ber. **16**, 518).

Aethyloxindol $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CO}_{N(C_2H_5)}\rangle$ entsteht durch Kochen von Oxindol mit Natriumaethylat (1 Aeq.) und Aethyljodid, und bildet ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Durch Erhitzen mit Barytwasser oder mit conc. Salzsäure auf 150° wird in ihm die Aethylgruppe nicht abgespalten (vgl. S. 701) (Ber. **16**, 1705).

Isomer mit Oxindol sind Indoxyl und das hyp. Pseudoindoxyl, welches letztere nur in seinen Derivaten beständig ist:

$$C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH \quad \text{und} \quad C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH_2$$

Indoxyl Pseudoindoxyl.

Das **Indoxyl** C_8H_7NO entsteht aus Indoxylsäure (s. u.) durch Abspaltung von CO_2, am besten beim Kochen mit Wasser. Es bildet ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel und ist in Wasser ziemlich leicht löslich, mit gelber Fluorescenz. Es ist sehr wenig beständig und verharzt leicht in wässeriger oder schwach saurer Lösung. In conc. Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. In alkalischer (am besten ammoniak.) Lösung oxydirt es sich an der Luft zu Indigoblau; schneller durch Einwirkung von Eisenchlorid und Salzsäure:

$$2C_8H_7NO + 2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O.$$

Beim Erwärmen von Indoxyl mit Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$ (vgl. S. 623) entsteht das Kaliumsalz der **Indoxylschwefelsäure** $C_8H_6N.O.SO_3K$, das aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt. Dasselbe findet sich im Harn der Pflanzenfresser (Harnindican), namentlich nach Eingabe von Indol. Beim Erwärmen mit Säuren zerfällt das Salz in Schwefelsäure und Indoxyl, das in der Kälte mit wenig Eisenchlorid versetzt Indigoblau bildet (überschüssiges Eisenchlorid zerstört den Indigo wieder). In gleicher Weise verfährt man zum Nachweis von Indoxylschwefelsäure im Harn.

Die Existenz der Imidgruppe im Indoxyl wird durch die Bildung eines Nitrosamins und einer Phenyldiazoverbindung erwiesen (Ber. **16**, 2190); die Existenz eines phenolartigen Hydroxyls folgt aus der Bildung der Indoxylschwefelsäure und des Aethylindoxyls (s. u).

Die dem Indoxyl entsprechende **Indoxylsäure** $C_9H_7NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C.CO_2H$ entsteht aus ihrem Aethylester durch Schmelzen mit Aetznatron bei 180° (Ber. **17**, 976). Aus ihren Salzen wird sie durch Säuren als krystallinischer weisser Niederschlag gefällt. Sie schmilzt bei 123° unter Zersetzung in CO_2 und Indoxyl. Gleich dem Indoxyl bildet sie durch Oxydation Indigoblau. Ihr Aethylester entsteht aus o-Nitrophenylpropiolsäureester durch Reduction mit Schwefelammonium, von Isatogensäureester mit Zink und Salzsäure, und aus Indoxanthinsäureester (S. 770). Er krystallisirt in dicken Prismen und schmilzt bei 120°.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht aus ihm quantitativ *Indigosulfosäure*. Er besitzt einen phenolartigen Charakter, löst sich in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgeschieden. Durch Einwirkung von Aethyljodid auf die Phenolsalze entsteht **Aethyl-indoxylsäureaethylester** $C_6H_4\langle{}^{C(O.C_2H_5)}_{NH}\rangle C.CO_2.C_2H_5$, der durch Verseifen mit Barytwasser **Aethylindoxylsäure** giebt. Letztere bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei 160°. Beim Erwärmen mit Salzsäure bildet sie (ebenso wie Aethylindoxyl) Indoxyl, das mit Eisenchlorid Indigoblau giebt. Beim Schmelzen zerfällt sie in CO_2 und Aethylindoxyl $C_6H_4\langle{}^{C(O.C_2H_5)}_{NH}\rangle CH$, ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel von indolartigem Geruch, das auch sonst dem Indol sehr ähnlich ist. Mit salpetriger Säure bildet es ein Nitrosamin (Ber. **15**, 781).

Das hyp. **Pseudoindoxyl** (s. o.) ist nur in seinen Derivaten beständig. Seine Isonitrosoverbindung $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C(N.OH)$, früher für Nitrosoindoxyl gehalten, entsteht (durch Umlagerung) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylindoxylsäure. Sie ist identisch mit dem Pseudoisatoxim (S. 773).

In analoger Weise entstehen aus Indoxyl oder Indoxylsäure durch Condensation mit Benzaldehyd und Benztraubensäure die Derivate des Pseudoindoxyls

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:CH.C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:C\langle{}^{CH_3}_{CO_2H},$$

welche als Indogenide des Benzaldehyds resp. der Benztraubensäure bezeichnet werden, und die dem Pseudoisatin-aethyloxim (S. 774) ganz ähnlich sind. Die zweiwerthige Gruppe $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C$ wird Indogen genannt (Ber. **16**, 2197).

Ganz analoge Indogenide entstehen auch durch Condensation von Isatin mit Benzolen, wobei ersteres in Pseudoisatin $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO$ übergeht. Ein solches Indogenid ist auch das

Indirubin $C_{16}H_{10}N_2O_2$ das mit Indigoblau isomer ist, bei den meisten Indigosynthesen als Nebenproduct auftritt und ihm in seinem ganzen Verhalten sehr ähnlich ist. Dasselbe entsteht durch Condensation von Indoxyl (Pseudoindoxyl) mit Isatin (Pseudoisatin) bei der Einwirkung von verdünnter Sodalösung (Ber. **17**, 976) und kann daher als Indogenid des Pseudoisatins bezeichnet werden:

$$\underset{\text{Pseudoindoxyl}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH_2} + \underset{\text{Pseudoisatin}}{CO\langle{}^{CO}_{C_6H_4}\rangle NH} = \underset{\text{Indirubin.}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C = C\langle{}^{CO}_{C_6H_4}\rangle NH} + H_2O$$

In analoger Weise entsteht durch Oxydation von Indoxyl (durch Vereinigung von 2 Pseudoindoxylen unter Austritt von Wasser) das Indigoblau, das daher als ein Diindogen aufzufassen ist (Ber. **16**, 2204).

Durch Oxydation von Indoxylsäureester mit Eisenchlorid oder Chromsäuremischung entsteht **Indoxanthinsäureester** $C_{11}H_{11}NO_4 = C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C(OH).CO_2R$, der mit salpetriger Säure ein Nitrosamin bildet (Ber. **15**, 774). Durch weitere Oxydation des Indoxanthinsäureesters entsteht Anthraniloxalylsäureester $C_6H_4\langle{CO_2H \atop NH.CO.CO_2R}$ (S. 695), analog wie Methylketol Acetylanthranilsäure bildet (S. 766). Durch Reduction wird Indoxanthinsäureester wieder in Indoxylsäureester übergeführt.

Isatogensäureester $C_{11}H_9NO_4 = C_6H_4\langle{CO\,.\,C.CO_2.C_2H_5 \atop N \diagup O}$ (?) entsteht durch Umlagerung des isomeren o-Nitrophenylpropiolsäureesters beim Lösen desselben in conc. Schwefelsäure (S. 755). Er krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 115° schmelzen. Durch verschiedene Reductionsmittel wird er in Indoxylsäureester übergeführt, durch Ferrosulfat aber entsteht Indoxanthinsäureester. Beim Lösen der freien o-Nitrophenylessigsäure in Schwefelsäure entsteht wahrscheinlich die freie **Isatogensäure** $C_8H_4NO_2.CO_2H$, welche jedoch nicht isolirt werden konnte; in der mit Wasser verdünnten Lösung findet sich Isatin $C_8H_5NO_2$.

In analoger Weise entsteht aus o-Dinitrodiphenyl-diacetylen (S. 744) beim Lösen in Schwefelsäure (durch Vereinigung von zwei Isatogengruppen $C_6H_4 \cdot C_2NO_2$) das mit ihm isomere **Diisatogen** $C_{16}H_8N_2O_4$, das in rothen Nadeln krystallisirt und durch Reductionsmittel sogleich Indigoblau bildet:

$$C_{16}H_8N_2O_4 + 3H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O.$$

Fügt man zu der Lösung von Isatogensäureester, Diisatogen oder o-Nitrophenylpropiolsäure in Schwefelsäure Eisensulfat, so wird die Lösung blau gefärbt und scheidet sich **Indoïn** $C_{32}H_{20}N_4O_5$ (?) ab, das dem Indigoblau sehr ähnlich ist. Dasselbe entsteht auch beim Versetzen der Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in Schwefelsäure mit o-Nitrophenylpropiolsäure.

Dioxindol $C_8H_7NO_2 = C_6H_4\langle{CH(OH) \atop NH}\rangle CO$ ist das Lactam der in freiem Zustande nicht beständigen o-Amidomandelsäure oder Hydrindinsäure (s S. 764). Leichter erhält man es durch Kochen von Isatin mit Zinkstaub, Wasser und wenig Salzsäure. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisirt in

farblosen Prismen, schmilzt bei 180° und zersetzt sich gegen 195° unter Bildung von Anilin. In wässeriger Lösung oxydirt es sich leicht zu Isatyd und Isatin. Mit Basen und Säuren verbindet es sich zu Salzen; von ersteren vermag es zwei Aeq. zu binden. Durch salpetrige Säure entsteht aus ihm eine Nitrosoverbindung $C_8H_6(NO)NO_2$, die gegen 300° schmilzt und in weissen Nadeln sublimirt. Durch Erhitzen von Dioxindol mit Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht Acetyldioxindol $C_6H_4\langle{}^{CO.CO}_{N(CO.CH_3)}\rangle$, das bei 127° schmilzt und sich in Barytwasser zu Acetyl-o-amidomandelsäure (S. 718) löst.

Isatin $C_8H_5NO_2$ ist das Lactim der o-Amidobenzoylameisensäure oder Isatinsäure (S. 708), deren Lactam, das hyp. Pseudoisatin, nur in seinen Derivaten beständig ist:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C.OH \qquad C_6H_4\langle{}^{CO.CO}_{NH}\rangle$$

Isatin Pseudoisatin.

Das Isatin ist zuerst durch Oxydation von Indigo erhalten worden. Es entsteht ferner aus Oxindol durch Umwandlung in das sog. Amidooxindol (S. 767) und Oxydation des letzteren mit Eisenchlorid; in gleicher Weise entsteht es auch aus Indoxyl. Bemerkenswerth ist seine leichte Bildung aus o-Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit Alkalien (S. 754) und durch Zersetzung von Isatogensäure (S. 770). Ferner entsteht es aus α-Oxychinolin (Carbostyril) durch Oxydation mit Chamäleon.

Am leichtesten gewinnt man Isatin durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure (Ber. 17, 976). Zur Reinigung löst man es in Kalilauge, versetzt mit Salzsäure, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, und fällt das Filtrat mit Salzsäure aus.

Das Isatin krystallisirt in gelbrothen monoklinen Prismen, schmilzt bei 201° und sublimirt theilweise unzersetzt; löst sich in heissem Wasser und Alkohol mit rothbrauner Farbe. In Aetzalkalien (aeq. Menge) löst es sich unter Bildung von Salzen wie $C_8H_4NKO_2$. Die anfangs violette Lösung wird bald gelb durch Bildung von isatinsauren Salzen; durch Erwärmen oder überschüssiges Alkali erfolgt die Umwandlung sofort. Aus letzteren wird durch Säuren zunächst die leicht lösliche Isatinsäure frei gemacht, welche beim Stehen, schneller beim Erwärmen unter gelbrother Färbung in Isatin übergeht. Ferner besitzt das Isatin zu-

gleich einen ketonartigen Charakter; es verbindet sich mit Alkalibisulfiten zu krystallinischen Verbindungen, mit Hydroxylamin zu Isatoxim (S. 773), mit HCl-Phenylhydrazin zu einer gelben Verbindung, die bei 210^0 schmilzt und zum Nachweis von Isatin dienen kann (Ber. 17, 577). Mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure giebt es eine dunkelblaue Lösung (s. S. 512), aus der durch Wasser ein blauer schwefelhaltiger Körper, Indophenin, abgeschieden wird.

Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet Isatin Nitrosalicylsäure, beim Schmelzen mit Kali entsteht Anilin. Durch Reduction (Kochen mit Zinkstaub etc.) bildet Isatin zunächst Dioxindol $C_8H_7NO_2$; durch Schwefelammonium entsteht als Zwischenproduct **Isatid** $C_{16}H_{12}N_2O_4$, das sich als farbloses Pulver abscheidet und sich leicht wieder zu Isatin oxydirt.

Aus der Lösung von Isatinkalium oder von Isatin in Ammoniak wird durch Silbernitrat Isatinsilber $C_8H_4AgNO_2$ als rother Niederschlag gefällt. Durch Chlor und Brom (in Eisessig) entstehen aus Isatin Chlor- und Bromisatine, die sich ganz wie Isatin verhalten und beim Lösen in Alkalien substituirte Isatinsäuren bilden. Beim Nitriren in der Kälte entsteht Nitroisatin $C_8H_4(NO_2)NO_2$, rothe Nadeln die gegen 230^0 schmelzen.

Durch Einwirkung von NH_3 auf in Aether suspendirtes Isatin entsteht das **Imesatin** $C_8H_5NO(NH)$, das dunkelgelbe Krystalle bildet und beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren wieder in Isatin und NH_3 zerfällt.

Eine analoge Verbindung, welche an Stelle der NH-Gruppe den Rest des p-Toluidins $C_6H_4(CH_3).N{=}$ enthält, das **Toluyl-methylimesatin** $C_8H_4(CH_3)NO(N.C_7H_7)$, ist durch Erhitzen von p-Toluidin mit Dichloressigsäure (unter Condensation) erhalten worden (Ber. **16**, 2261). Durch conc. Salzsäure wird es (analog dem Imesatin) in Toluidin und **p-Methylisatin** $C_8H_4(CH_3)NO_2 = C_6H_3(CH_3){:}C_2NO_2H$ gespalten. Das p-Methylisatin ist dem Isatin ganz ähnlich und bildet mit PCl_5 **p-Methylisatinchlorid** $C_8H_4(CH_3)NOCl$, das (in gleicher Weise wie Isatinchlorid, s. u.) in *Dimethylindigoblau* $C_{16}H_8(CH_3)_2N_2O_2$ (im Benzolkern methylirt) übergeführt werden kann.

Beim Erwärmen von Isatin mit PCl_5 (in Benzollösung) entsteht **Isatinchlorid** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle CCl$, das in braunen Nadeln krystallisirt und sich in Aether, Alkohol, Eisessig mit blauer Farbe löst. Durch Einwirkung von HJ oder Zinkstaub auf die Eisessiglösung wird es in Indigoblau übergeführt.

$$2C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle CCl + 2H_2 = C_6H_4\langle{}^{CO.C:C.CO}_{NH\quad HN}\rangle C_6H_4 + 2HCl.$$

In gleicher Weise entstehen aus den substituirten Isatinen (Brom-, Nitro-, Methyl-isatin) Substitutionsproducte des Indigoblau, Dibrom-, Dinitro-, Dimethyl-indigoblau (Ber. **12**, 456).

Aetherderivate des Isatins und Pseudoisatins:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle C(O.CH_3) \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CO$$

Methylisatin — Methylpseudoisatin.

Die Alkylisatine entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf Isatinsilber und bilden blutrothe, krystallinische Körper. **Methylisatin** $C_8H_4NO_2(CH_3)$ schmilzt bei 102°, **Aethyldibromisatin** $C_8H_2Br_2NO_2(C_2H_5)$ bei 88°. In Alkalien lösen sie sich unter Verseifung zu Salzen des Isatins und der Isatinsäure, aus welchen durch Säuren Isatin abgeschieden wird. Durch Schwefelammonium werden sie bei Luftzutritt, ähnlich wie Isatinchlorid, sogleich in Indigoblau übergeführt (Ber. **15**, 2093).

Durch Kochen von Isatin mit Essigsäureanhydrid entsteht unter Umlagerung **Acetylpseudoisatin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CO\\N(CO.CH_3)\end{matrix}\right\rangle$, das in gelben Nadeln krystallisirt und bei 141° schmilzt. Beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren wird es in Essigsäure und Isatin gespalten. In Alkalien löst es sich zu Salzen der Acetylisatinsäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CO_2H\\NH(CO.CH_3)\end{matrix}\right.$ (S. 708), welche beim Erwärmen in isatinsaure Salze und Essigsäure zerfallen.

Das **Aethylpseudoisatin** (s. o.) entsteht aus Aethylpseudoisatinaethyloxim (S. 774) durch Reduction und nachfolgende Oxydation und krystallisirt in blutrothen grossen Krystallen, die bei 95° schmelzen. In Alkalien löst es sich gleich mit gelber Farbe zu Salzen der Aethylisatinsäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CO_2H\\NH.C_2H_5\end{matrix}\right.$, aus welchen durch Säuren sogleich wieder Aethylpseudoisatin abgeschieden wird (Ber. **16**, 2193). Das Aethylpseudoisatin entsteht auch aus Aethylindol (S. 3) durch Oxydation mit Hypobromit (Ber. **17**, 559). Das in gleicher Weise entstehende **Methylpseudoisatin** bildet rothe Nadeln und schmilzt bei 134°.

Isonitrosoderivate des Isatins und Pseudoisatins:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(N.OH)\\N\end{matrix}\right\rangle C.OH \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C(N.OH)$$

Isatoxim — Pseudoisatoxim.

Das **Isatoxim** $C_8H_6N_2O_2$ (Isatinoxim) ist zuerst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxindol erhalten worden (S. 767) und wurde daher für Nitrosooxindol gehalten. Es entsteht auch (analog der Bildung der Acetoxime, S. 200) aus Isatin und Hydroxylamin; ferner aus p-Amidooxindol (S. 767) durch Einwirkung

von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol (Ber. **16**, 518). Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet es sog. Amidooxindol (S. 767). Durch successive Einwirkung von Aethyljodid auf seine Silberverbindung bildet es eine Mono- und Diaethylverbindung, aus welchen durch Reduction und nachfolgende Oxydation (analog wie aus sog. Amidooxindol) Isatin gebildet wird (Ber. **16**, 1706).

Pseudoisatoxim (s. o.) entsteht (unter Umlagerung) aus Aethylindoxylsäure durch salpetrige Säure und wurde früher für Nitrosoindoxyl gehalten (S. 769). Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben Nadeln und zersetzt sich gegen 200°; zeigt nicht die Nitrosoreaction. Es löst sich in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder abgeschieden (Ber. **15**, 782). Durch Einwirkung von Aethyljodid und Natriumaethylat entstehen aus ihm:

$$C_6H_4{<}^{CO.C(N.O.C_2H_5)}_{NH}{>} \quad \text{und} \quad C_6H_4{<}^{CO.C(N.O.C_2H_5)}_{N.C_2H_5}{>}$$

Pseudoisatin-aethyloxim **Aethylpseudoisatin-aethyloxim.**

Der erstere Körper bildet durch Reduction und nachfolgende Oxydation Isatin (ebenso wie Isatoxim und seine 2 Aether, s. o.). Dagegen entsteht aus Aethylpseudoisatin-aethyloxim in gleicher Weise Aethylpseudoisatin $C_6H_4{<}^{CO.CO}_{N(C_2H_5)}{>}$ (s. o.). Durch Reduction von Aethylpseudoisatin-aethyloxim mit Schwefelammonium entsteht Diaethylindigo, in welchem die zwei Aethyle an Stickstoff gebunden sind (Ber. **16**, 2201):

$$2C_6H_4{<}^{CO.CO}_{N(C_2H_5)}{>} + 2H_2 = C_6H_4{<}^{CO.C}_{N(C_2H_5)}{>} = {<}^{C.CO}_{(C_2H_5)N}{>}C_6H_4 + 2H_2O.$$

Isomer mit Isatin ist der **Anthroxanaldehyd** $C_8H_5NO_2$ = $C_6H_4{<}^{C_CHO}_{N}{>}O$ (mit einer ähnlichen Atomgruppirung wie Isatogensäureester), der durch Kochen von o-Nitrophenyloxyacrylsäure (S. 722) mit Wasser (neben Anthranil) gebildet wird (Ber. **16**, 2226). Durch Silberoxyd wird er zu **Anthroxansäure** $C_7H_4NO.CO_2H$ oxydirt.

Indigoblau.

Der im gew. Indigo enthaltene technisch wichtige Farbstoff, das **Indigoblau** oder **Indigotion**, besitzt seiner Dampfdichte entsprechend die Molecularformel $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Die zahlreichen, im Vorhergehenden angeführten synthetischen

Bildungsweisen sind von A. Baeyer ermittelt worden. Die wichtigsten derselben sind: die Reduction von Isatinchlorid (S. 772), zuerst durch Phosphor (1870), dann leichter durch Zinkstaub oder HJ (1879) ausgeführt; die Umwandlung von o-Nitrophenylpropiolsäure (S. 755) beim Erwärmen mit Alkalien und Reductionsmitteln (1880); die Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton in alkalischer Lösung (S. 667, 746), Acetaldehyd und Brenztraubensäure (S. 756) (1882); die Umwandlung von α-Dibrom-o-nitroacetophenon (S. 677) durch Kochen mit Alkalien (1882) (s. Ber. 17, 963).

Die Constitution des Indigoblau entspricht nach den Untersuchungen von A. Baeyer sehr wahrscheinlich der Formel:

$$C_6H_4\langle{}^{CO-C=C-CO}_{NH\qquad HN}\rangle C_6H_4,$$

welche am besten seinem ganzen Verhalten und allen Umwandlungen Rechnung trägt.

Gemäss dieser Formel enthält das Indigoblau zwei Indolgruppen $C_6H_4\langle{}^{C-C}_{N}\rangle$ die mit einander verbunden sind. Dass diese Bindung durch die Kohlenstoffatome vermittelt ist, ergiebt sich aus der synth. Bildung von Indigoblau aus o-Dinitrodiphenyldiacetylen (S. 744), und kann daher das Diphenyldiacetylen $C_6H_5.C{:}C.C{:}C_6H_5$ als der Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau aufgefasst werden. Ferner folgt das aus der Bildung von Indigoblau aus den Indoxyl- und Isatogenderivaten, welche derjenigen der Indogenide ganz analog ist (s. S. 769). Für die Existenz der Gruppe $C_6H_4\langle{}^{CO.C}_{N}\rangle$ spricht die Bildung von Indigoblau aus Isatinchlorid und den Isatinaethern (S. 773), wie auch aus bromirten Acetophenonen (s. o.); ferner aus den Indoxylverbindungen, aus Indoxanthinsäureester und Diisatogen (S. 770). Weiter spricht hierfür der Umstand, dass von den Derivaten der o-Nitrozimmtsäure $C_6H_4(NO_2).CH{:}CH.CO_2H$ nur solche direct Indigo zu bilden vermögen, in denen das an den Benzolkern gebundene C-Atom noch mit Hydroxyl oder Sauerstoff verbunden ist; so geben die o-Nitrophenyloxyacrylsäuren (S. 722) Indigo, nicht aber die o-Nitrozimmtsäure selbst. Ebenso verhalten sich die Condensationsproducte des o-Nitrobenzaldehydes; o-Nitrophenylmilchsäure-methylketon $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ bildet Indigo, nicht aber o-Nitrocinnamyl-methylketon (s. S. 746). Bei den letzteren Körpern findet (bei der Bildung von Indigoblau) eine Abspaltung der überschüssigen C-Atome der Seitenkette als Ameisensäure, Essigsäure etc. statt.

Schliesslich ergiebt sich die Existenz von 2 NH-Gruppe im Indigoblau mit grosser Wahrscheinlichkeit aus der Bildung von Diaethylindigo aus Aethylpseudoisatoxim (s. S. 774).

Die Bildung von Indigoblau aus Indoxylderivaten, wobei wahrscheinlich eine Umlagerung des Indoxyls in Pseudoindoxyl und Pseudoisatin stattfindet, führt zu der Auffassung des Indigoblau als eines Diindogens, welches den Indogeniden des Benzaldehyds etc. entspricht (s. S. 769). Bei der Reduction von Indigoblau durch Aufnahme von 2 H-Atomen zu Indigoweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$, welches einen phenolartigen Charakter besitzt, findet zunächst Sättigung der zweiwerthig gebundenen C-Atome, und dann wahrscheinlich eine Umlagerung der Indogengruppe in die Indoxylgruppe statt:

$$C_6H_4\langle^{CO-CH-CH-CO}_{NH\qquad\qquad HN}\rangle C_6H_4 \text{ bildet } C_6H_4\langle^{C(OH)=C-C=(HO)C}_{NH\qquad\qquad\qquad HN}\rangle C_6H_5$$

Indigoweiss.

Das Indigoblau bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen **Indigo**, welcher aus verschiedenen Indigoferaarten und aus Waid (Isatis tinctoria) gewonnen wird. Er findet sich in diesen Pflanzen in Form eines Glycosides, Indican genannt, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch die Einwirkung eines Fermentes (wenn man die Pflanzentheile mit Wasser übergossen der Einwirkung der Luft aussetzt) unter Abspaltung einer Glycoseart in Indigoblau übergeht, das sich als Pulver absetzt.

Der käufliche Indigo ist ein Gemenge mehrerer Substanzen, von denen nur das Indigoblau technischen Werth besitzt. Durch Kochen mit verdünnter Essigsäure wird demselben *Indigoleim* entzogen; verdünnte Kalilauge extrahirt dann das *Indigobraun*, welches durch Schwefelsäure als braune Masse gefällt wird. Aus dem Rückstand wird durch kochenden Alkohol das *Indigoroth* entzogen, ein rothes Pulver, das sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe löst. Es hinterbleibt fast reines Indigoblau.

Aus dem käuflichen Indigo kann das Indigoblau durch vorsichtige Sublimation erhalten werden, wobei indessen der grösste Theil Zersetzung erleidet. Vortheilhafter gewinnt man es, indem man Indigo zunächst zu löslichem Indigoweiss reducirt, welches dann in der alkalischen Lösung sich an der Luft zu Indigoblau oxydirt.

Die Reduction des Indigo geschieht am besten mittelst Traubenzucker. Fein zerriebener Indigo wird mit dem gleichen Gewicht Traubenzucker gemengt, mit concentr. Natronlauge ($1^1/_2$ Th.) und

heissem Alkohol oder Wasser (150 Th.) übergossen und in einer ganz damit gefüllten, geschlossenen Flasche einige Stunden stehen gelassen. Die klare gelbe Lösung wird dann in verdünnte Salzsäure gegossen und mit Luft geschüttelt (Ann. **195**, 305).

Das Indigoblau stellt ein dunkelblaues Pulver mit röthlichem Schimmer dar, das durch Druck kupferroth und metallglänzend wird; sublimirt bildet es kupferrothe, metallisch glänzende Prismen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether, in Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, geruchlos und geschmacklos. In heissem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurrother Farbe und kann aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt werden. Aus heissem Terpentinöl krystallisirt es in schönen blauen Tafeln. Bei 300^0 verwandelt es sich in einen dunkelrothen Dampf. Beim Kochen mit Kalilauge und Manganhyperoxyd bildet es Anthranilsäure (S. 694); beim Destilliren mit Kalihydrat entsteht Anilin.

Von den synthetisch erhaltenen substituirten Indigoblaus, welche dem Indigoblau ganz ähnlich sind, seien hier erwähnt.

Dichlor-, brom-, nitroindigo entstehen aus den substituirten Isatinen (s. S. 773) und aus bromirten o-Nitroacetophenonen (S. 775). **Tetrabromindigo** entsteht aus o-Nitro-dichlorbenzaldehyd durch Condensation mit Aceton (S. 667). **Dimethylindigo** entstehen aus Nitro-m-toluylaldehyd (S. 669) und aus p-Methylisatin (S. 772). **Diaethylindigo** (mit aethylirten Imidgruppen) entsteht aus Aethylpseudoisatin-aethyloxim (S. 774).

Isomer mit Indigoblau sind **Indigoroth**, im käuflichen Indigo enthalten, **Indirubin**, das Indogenid des Pseudoisatins (S. 769), **Indigopurpurin**, neben Indigoblau aus Isatinchlorid (S. 772) entstehend, und **Indin**. Letzteres entsteht aus Isatid (S. 772) durch Einwirkung von alkoh. Kali und durch Kochen von Dioxindol mit Glycerin. In naher Beziehung zum Indigoblau stehen ferner **Diisatogen** $C_{16}H_8N_2O_4$ und **Indoïn** (s. S. 770).

Indigoweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$ entsteht durch Reduction von Indigoblau (siehe oben). Aus der alkalischen Lösung wird es durch Salzsäure (bei Abschluss von Luft) als weisses krystallinisches Pulver gefällt, das sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit gelblicher Farbe löst. An der Luft oxydirt es sich schnell wieder zu Indigoblau. Beim Erhitzen mit Barytwasser und Zinkstaub bildet es Diindol.

Durch Lösen von Indigoblau in conc. Schwefelsäure (8—15 Th.) und längeres Erwärmen entstehen Indigomonosulfosäure

$C_{16}H_9N_2O_2 \cdot SO_3H$ (Phönicinschwefelsäure) und Indigodisulfosäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ (Coerulinschwefelsäure). Erstere wird aus der Lösung durch Wasser als blaues Pulver gefällt, das in reinem Wasser und Alkohol löslich ist, nicht aber in verdünnten Säuren. Mit Basen bildet sie purpurrothe Salze, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen.

Die Disulfosäure wird durch Erwärmen von Indigo mit stark rauchender Schwefelsäure gewonnen. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch reine Wolle absorbirt und kann letzterer wieder durch Ammoniumcarbonat entzogen werden. Ihre Alkalisalze, wie $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3K)_2$, sind in Salzlösungen schwer löslich und werden aus der Lösung durch kohlensaure und essigsaure Alkalien als dunkelblaue Niederschläge gefällt. Sie bilden das im Handel meist in Teigform vorkommende Indigocarmin. Durch Reduction bilden die Indigosulfosäuren, ganz ähnlich wie Indigoblau, Indigoweiss-sulfosäuren.

Das Färben der Zeuge (Wolle) mit Indigo geschieht nach zwei Verfahren: man taucht die Wolle in die wässerige Lösung der Indigodisulfosäure (Sächsischblau-Färberei), oder man verwandelt das Indigoblau durch Gährung in Indigoweiss (Indigoküpe), tränkt damit das Gewebe und setzt es der Luft aus, wobei das regenerirte Indigoblau sich in den Fasern absetzt. Beim Zeugdruck wird an Stelle von Indigo zuweilen ein Gemenge von Orthonitrophenylpropiolsäure mit einem alkal. Reductionsmittel (xanthogensaures Kali etc.) angewandt, aus welchem beim Dämpfen Indigoblau gebildet wird.

Derivate mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

Obgleich im Allgemeinen sehr beständig, besitzen die Benzole doch in hohem Grade die Fähigkeit unter Austritt von Wasserstoff sich theils direct, theils durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome zu vereinigen. Von den so entstehenden Kohlenwasserstoffen leiten sich weiter, ganz wie von Benzol, zahlreiche Derivate ab.

Wir unterscheiden unter ihnen folgende 4 Gruppen: 1) mit direct verbundenen Benzolkernen; 2) mit durch 1 C-Atom verbundenen Benzolkernen; 3) mit durch 2 und mehr C-Atomen verbundenen Benzolkernen; 4) mit condensirten Benzolkernen.

1) Derivate mit direct verbundenen Benzolkernen.

Diphenylgruppe.*)

Diphenyl $C_{12}H_{10} = C_6H_5.C_6H_5$ entsteht durch Einwirkung von Natrium auf die Lösung von Brombenzol in Aether oder Benzol: $2C_6H_5Br + Na_2 = C_{12}H_{10} + 2NaBr$. Am besten gewinnt man es beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch eine rothglühende Eisenröhre, welche mit Bimsteinstücken gefüllt ist; man erhält gegen 50% des angewandten Benzols an Diphenyl (v. Ber. **9**, 547 und **10**, 1602). In geringer Menge bildet sich das Diphenyl auch beim Destilliren von Benzoësäure mit Kalk und beim Erhitzen von Phenolkalium mit benzoësaurem Kalium. Es findet sich im Steinkohlentheeröl in dem von 240—260° siedenden Antheil.

Das Diphenyl krystallisirt aus Alkohol und Aether in grossen farblosen Blättern, schmilzt bei 70,5° und siedet bei 254°. In Eisessig gelöst wird es durch Chromsäureanhydrid zu Benzoësäure oxydirt.

Bei der Einwirkung der Halogene, von Salpetersäure und Schwefelsäure, entstehen *Mono-* und *Di-substitutionsproducte*. In den ersteren, wie $C_{12}H_9Br$, $C_{12}H_9(NO_2)$, $C_{12}H_9SO_3H$, stehen die substituirenden Gruppen zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne in der Parastellung. Durch Oxydation mit Chromsäure entstehen aus ihnen Paraderivate der Benzoësäure, indem der andere Benzolkern zerstört wird. Die Biderivate, wie $C_{12}H_8Br_2$, entstehen in zwei isomeren Modificationen; vorherrschend werden Diparaderivate gebildet, in welchen beide Seitengruppen zu der Verbindungsstelle in der Parastellung stehen. Bei der Oxydation mit Chromsäure bilden sie zwei Paraderivate der Benzoësäure; so entsteht aus Bromnitrodiphenyl Parabrom- und Paranitrobenzoësäure.

Durch energische Chlorirung von Diphenyl und Diphenylderivaten (vgl. S. 543) entsteht Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$; glänzende Tafeln oder Prismen, die über 280° schmelzen und über 440° sieden. Gleich dem Perchlorbenzol ist es sehr beständig und erleidet keine weitere Spaltung.

Durch Nitriren von Diphenyl in der Kälte oder in der Lösung von Eisessig entstehen 2 Nitrodiphenyle $C_{12}H_9(NO_2)$; die Paraverbindung ist in Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 113°, siedet bei 340° und giebt mit Chromsäuremischung oxydirt Paranitro-

*) Eine Zusammenstellung der Diphenylderivate s. Ann. **207**, 363.

benzoësäure. Das andere Nitrodiphenyl (wahrscheinlich Ortho) bildet bei 37° schmelzende Tafeln.

Mit rauchender Salpetersäure entstehen α- und β-Dinitrodiphenyl $C_{12}H_8(NO_2)_2$; ersteres (Dipara) ist in heissem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 233°, letzteres schmilzt bei 93,5°.

Durch Reduction der Nitroproducte mittelst Zinn und Salzsäure entstehen Amidoproducte.

Amidodiphenyl $C_{12}H_9(NH_2)$, Xenylamin, aus Paranitrodiphenyl, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in farblosen Blättchen, schmilzt bei 49° und siedet bei 322°.

Diamidodiphenyl $C_{12}H_8(NH_2)_2$, (dipara), **Benzidin**, entsteht: durch Reduction von α-Dinitrodiphenyl; durch Einwirkung von Natrium auf Parabromanilin; durch moleculare Umlagerung von Hydrazobenzol beim Stehen mit Säuren (S. 605):

$$C_6H_5.NH_NH.C_6H_5 \quad \text{bildet} \quad H_2N.C_6H_4_C_6H_4.NH_2;$$

ferner aus Azobenzol durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150°, und beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die alkoholische Lösung desselben, wobei zunächst wahrscheinlich Hydrazobenzol gebildet wird.

Das Benzidin löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei 188° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Es bildet mit 2 Aeq. der Säuren Salze; das Sulfat

$$C_{12}H_8(NH_2)_2.SO_4H_2$$

ist in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit MnO_2 und verdünnter Schwefelsäure wird es zu Chinon oxydirt.

Ein isomeres *Diamidodiphenyl* (**Diphenylin**), aus β-Dinitrodiphenyl und (neben Benzidin) durch Reduction von Azobenzol mit Zinn und Salzsäure entstehend, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 45°.

Diphenylimid, Carbazol $C_{12}H_9N$ entsteht beim Leiten der Dämpfe von Diphenylamin oder Anilin durch eine glühende Röhre:

$$\begin{matrix}C_6H_5\diagdown \\ C_6H_5\diagup\end{matrix}NH = \begin{matrix}C_6H_4\diagdown \\ | \\ C_6H_4\diagup\end{matrix}NH + H_2.$$

Es findet sich in der bei 320—360° siedenden Fraction des Rohanthracens und entsteht als Nebenproduct bei der Anilinfabrikation. Das Carbazol löst sich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, krystallisirt in farblosen Blättchen, schmilzt bei 238° und destillirt bei 351°. Seine Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb und wird durch Oxydationsmittel dunkelgrün gefärbt. Mit Pikrinsäure bildet es eine Verbindung, die in rothen Nadeln krystallisirt und bei 186° schmilzt. Mit Essigsäureanhydrid bildet es die Acetyl-

verbindung $C_{12}H_8N.C_2H_3O$, die bei 69° schmilzt. Die Nitrosoverbindug $C_{12}H_8N.NO$, durch Einwirkung von KNO_2 auf die Lösung von Carbazol in Aether und Essigsäure entstehend, bildet lange goldgelbe Nadeln, die bei 82° schmelzen; mit Säuren oder Alkohol gekocht regenerirt sie Carbazol.

Das Stickstoffatom im Carbazol ist wahrscheinlich an zwei Orthostellungen der beiden Benzolkerne des Diphenyls gebunden und bildet mit je 2 C-Atomen derselben eine geschlosseue Kette, wie sie im Pyrrol (S. 516) enthalten ist. Ganz analog dem Carbazol ist das **Phenylnaphtylcarbazol** $C_{16}H_{13}N = <{C_6H_4 \atop C_{10}H_8}>NH$, welches in den Anthracenrückständen vorkommt und künstlich aus β-Phenylnaphtylamin $C_{10}H_9.NH.C_6H_5$ erhalten wird. Es ist grünlich gelb gefärbt und schmilzt bei 330°.

Durch Destillation der Calciumsalze der Azobenzoësäuren (ortho, meta und para) entsteht das **Azodiphenylen** $<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>N_2$, das in gelben Nadeln sublimirt und bei 170° schmilzt.

Durch Erwärmen von Diphenyl mit Schwefelsäure entsteht eine Mono- und eine Disulfosäure, $C_{12}H_9.SO_3H$ und $C_{12}H_8(SO_3H)_2$; erstere entsteht nur bei sehr wenig Schwefelsäure. Die Disulfosäure (para) krystallisirt in zerfliesslichen Prismen und schmilzt bei 72,5°. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Oxydiphenyle.

Oxydiphenyl $C_{12}H_9.OH$, Diphenylol, entsteht auch aus schwefelsaurem Amidodiphenyl durch Diazotirung. Es sublimirt in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 165°. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit schön grüner Farbe.

Dioxydiphenyle $C_{12}H_8(OH)_2$, Diphenole. Die Dipara-verbindung $C_6H_4(OH).C_6H_4.OH$ (γ) entsteht aus Benzidin mittelst der Diazoverbindung und aus Diphenyldisulfosäure durch Schmelzen mit Aetzkali; krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Nadeln, die bei 272° schmelzen und über 360° sieden. Ein isomeres Diphenol (δ), aus Phenolortho- und parasulfosäure durch Schmelzen mit Kali entstehend (Ber. **13**, 2233), schmilzt bei 161°. Zwei weitere Diphenole (α und β) sind durch Schmelzen von Phenol mit Kali erhalten worden; α- schmilzt bei 123°, β- bei 190°.

Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O = {C_6H_4 \atop C_6H_4}>O$ entsteht durch Destillation von Phenylphosphat mit Kalk, von Phenolcalcium oder von Phenol mit Bleioxyd. Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 81° und destillirt bei 287°.

Diphenylensulfid $C_{12}H_8S = {C_6H_4 \atop C_6H_4}>S$ entsteht aus Phenylsulfid und Phenyldisulfid (S. 625) beim Destilliren durch eine glühende

Röhre. Glänzende Nadeln oder Blättchen, die bei 97⁰ schmelzen und bei 332⁰ destilliren. Durch Chromsäuremischung wird es zu Diphenylensulfon $C_{12}H_8{:}SO_2$ oxydirt.

Ein Derivat des Hexaoxydiphenyls ist das **Coerulignon** oder **Cedriret** $C_{16}H_{16}O_6$:

$$\underset{\text{Coerulignon}}{C_{12}H_4\begin{cases}(O.CH_3)_4\\ O_2\end{cases}} \qquad \underset{\text{Hydrocoerulignon}}{C_{12}H_4\begin{cases}(O.CH_3)_4\\ (OH)_2\end{cases}} \qquad \underset{\text{Hexaoxydiphenyl.}}{C_{12}H_4(OH)_6}$$

Das Coerulignon scheidet sich bei der fabrikmässigen Reinigung von rohem Holzessig mittelst chromsaurem Kali als violettes Pulver aus. Es entsteht ferner aus dem im Buchholztheer enthaltenen Dimethylpyrogallol (S. 648) durch Oxydation mit Kaliumchromat oder Eisenchlorid:

$$2\ C_6H_3\begin{cases}(O.CH_3)_2\\ OH\end{cases} \quad \text{geben} \quad \begin{matrix}C_6H_2\\ |\\ C_6H_2\end{matrix}\begin{matrix}(O.CH_3)_2\\ O_2\\ (O.CH_3)_2\end{matrix}.$$

Das Coerulignon ist in den gew. Lösungsmitteln unlöslich; aus der Lösung in Phenol wird es durch Alkohol oder Aether in stahlblauen feinen Nadeln gefällt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit schön kornblauer Farbe; durch viel Wasser wird die Lösung anfangs roth gefärbt. Durch Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) geht das Coerulignon in farbloses Hydrocoerulignon über, welches durch Oxydation wieder Coerulignon bildet. Es ist daher das Coerulignon ein Chinonkörper, verhält sich zum Hydrocoerulignon ähnlich wie Chinon zum Hydrochinon und kann als Zweikernchinon bezeichnet werden (s. S. 650).

Das **Hydrocoerulignon** $C_{16}H_{18}O_6$ krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in farblosen Blättchen, schmilzt bei 190⁰ und destillirt fast unzersetzt. Es ist ein zweiwerthiges Phenol. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder HJ-Säure zerfällt es in Methylchlorid und **Hexaoxydiphenyl** $C_{12}H_{10}O_6$:

$$C_{12}H_4\begin{cases}(O.CH_3)_4\\ (OH)_2\end{cases} + 4HCl = C_{12}H_4(OH)_6 + 4CH_3Cl.$$

Letzteres krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden Blättern. In Kalilauge löst es sich mit schön blauvioletter Farbe. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht aus ihm eine Hexaacetylverbindung. Mit Zinkstaub erhitzt bildet es Diphenyl.

Destillirt man Diphenyl-monosulfo- und disulfosaures Kalium mit Cyankalium, so entstehen die Nitrile $C_{12}H_9.CN$ und $C_{12}H_8(CN)_2$;

ersteres schmilzt bei 85°, letzteres bei 234°. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali oder mit Salzsäure bilden sie die entsprechenden Diphenylcarbonsäuren.

Diphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ (para) entsteht auch durch Oxydation von Diphenylbenzol (S. 786) mit CrO_3 und Eisessig und von Phenyltolyl (S. 786) mit Salpetersäure, krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln und schmilzt bei 218°. Mit Kalk erhitzt bildet sie Diphenyl; durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht Terephtalsäure.

Eine isomere Säure, die sog. **Phenylbenzoësäure** $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ (ortho) entsteht durch Schmelzen von Diphenylenketon mit Kalihydrat (S. 784). Sie schmilzt bei 110—111°; mit Kalk erhitzt bildet sie wieder Diphenylenketon.

Diphenyldicarbonsäure $\begin{array}{l} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{array}$ (dipara) entsteht aus Diphenyldicyanid und durch Oxydation von Ditolyl mittelst Chromsäure in Eisessiglösung; sie bildet ein in Alkohol und Aether unlösliches, amorphes weisses Pulver, das sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen zersetzt. Ihr Baryum- und Calciumsalz ist in Wasser fast unlöslich; der Diaethylester schmilzt bei 112°. Mit Kalk erhitzt bildet sie Diphenyl.

Die isomere sog. **Diphensäure** $\begin{array}{l} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{array}$ (diortho) entsteht durch Oxydation von Phenanthren und Phenanthrenchinon mit Chromsäuremischung, sowie des letzteren mit Kaliumpermanganat oder durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung. Sie ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 229° und sublimirt. Ihr Ba- und Ca-Salz ist in Wasser leicht löslich; der Diaethylester schmilzt bei 42°. Durch Chromsäuremischung wird die Diphensäure verbrannt. Beim Erhitzen mit Natronkalk bildet sie Diphenyl. Beim Erwärmen von Diphensäure mit Acetylchlorid, PCl_5 oder Schwefelsäure entsteht ihr Anhydrid $C_{12}H_8(CO)_2O$, das bei 220° schmilzt und beim Destilliren in CO_2 und Diphenylenketon zerfällt.

Eine Diamidodiphensäure $C_{12}H_6(NH_2)_2(CO_2H)_2$ entsteht durch moleculare Umlagerung von Meta-hydrazobenzoësäure (vgl. S. 697) und durch Reduction von α-Dinitrodiphensäure (aus Diphensäure und aus Dinitrophenanthrenchinon). Sie schmilzt theilweise gegen 170°, unter Umwandlung in eine andere Amidosäure. Beim Destilliren mit Baryt oder Kalk bildet sie Benzidin (neben Diamidofluoren); durch Elimination der NH_2-Gruppe geht sie in Diphensäure über. Es folgt hieraus, dass letztere (wie auch das Phenantren, s. dieses) ein Diorthoderivat des Diphenyls darstellt.

Eine isomere **Isodiphensäure**, welche bei 216° schmilzt, ist aus Fluoranthen erhalten worden (Ann. **200**, 20).

Beim Erhitzen von Diphensäure (wie auch Isodiphensäure) oder von Phenylbenzoësäure mit Kalk entsteht das **Diphenylenketon** $C_{13}H_8O = \begin{matrix} C_6H_4\diagdown \\ | \qquad CO \\ C_6H_4\diagup \end{matrix}$, welches auch durch Oxydation von Diphenylenmethan (S. 785) mittelst Chromsäuremischung und durch Erhitzen von Anthrachinon und Phenanthrenchinon mit Aetzkalk erhalten wird (Ann. **196**, 45). Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in grossen gelben Prismen, schmilzt bei 84° und siedet bei 337°. Als Keton bildet es mit Hydroxylamin ein Acetoxim, das bei 192° schmilzt. Durch Chromsäuremischung wird es völlig verbrannt, mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet es Phtalsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ (S. 783) übergeführt.

Analog dem Diphenylenketon existirt eine Reihe von Verbindungen, Diphenylenderivate, in welchen 2 H-Atome der Diphenylgruppe (und zwar beide in der Orthostellung zur Bindungsstelle der Diphenylgruppe befindlich, vgl. Ber. **11**, 1214) durch 1 C-Atom ersetzt sind. Es gehören hierher, ausser dem Diphenylenketon, die Körper:

$\begin{matrix} C_6H_4\diagdown \\ | \qquad CH_2 \\ C_6H_4\diagup \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_4\diagdown \\ | \qquad CH.OH \\ C_6H_4\diagup \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_4\diagdown \\ | \qquad CH.CO_2H \\ C_6H_4\diagup \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_4\diagdown \\ | \qquad C(OH).CO_2H \\ C_6H_4\diagup \end{matrix}$
Diphenylen-methan	**Fluorenalkohol**	**Diphenylen-essigsäure**	**Diphenylenglycol-säure.**

Solche Diphenylen-diorthoderivate sind auch das Carbazol und das Diphenylenoxyd (S. 781). In naher Beziehung zu den Diphenylderivaten, wie

$$\begin{matrix} C_6H_5\diagdown \\ C_6H_5\diagup \end{matrix} NH \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5\diagdown \\ C_6H_5\diagup \end{matrix} CH_2$$

stehend, entstehen sie aus letzteren häufig beim Erhitzen durch eine Orthocondensation der zwei Phenylgruppen unter Austritt von 2 H-Atomen. In der Diphensäure (S. 783) befinden sich ebenfalls die zwei CO_2H-Gruppen in der Orthostellung; sie steht in naher Beziehung zum Phenanthrenchinon und Anthrachinon (siehe diese):

$\begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ | \qquad | \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$	$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}C_6H_4$
Diphensäure	**Phenanthrenchinon**	**Anthrachinon.**

Diphenylenmethan $C_{13}H_{10} = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH_2$, **Fluoren**, findet sich im Steinkohlentheer (bei 300—305° siedend) und entsteht beim Durchleiten von Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ durch eine glühende Röhre, ferner beim Erhitzen von Diphenylenketon mit Zinkstaub oder mit HJ-Säure und Phosphor auf 160°. (Ueber den Nachweis von Fluoren neben Phenanthren und Anthracen s. Ber. **11**, 203.)

Es krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Blättern, die violett fluoresciren, schmilzt bei 113° und siedet bei 295°. Mit Pikrinsäure giebt es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 80—82° schmilzt. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet es Diphenylenketon. Beim Schmelzen mit KOH entsteht ein Dioxydiphenyl.

Fluorenalkohol $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.OH$ entsteht aus Diphenylenketon durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoh. Lösung und durch Erhitzen von Diphenylenglycolsäure-natrium auf 120°. Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln, schmilzt bei 153°. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet es wieder Diphenylenketon. Durch conc. Schwefelsäure oder P_2O_5 wird er intensiv blau gefärbt und bildet den Fluorenaether $(C_{13}H_9)_2O$, der bei 290° schmilzt.

Diphenylenglycolsäure $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H$ entsteht beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge:

$$\begin{matrix} C_6H_4{-}CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4{-}CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H;$$

wobei eine ähnliche Atomumlagerung stattfindet wie beim Uebergange von Benzil in Benzilsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, die bei 162° schmelzen. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet; es entsteht hierbei durch Abspaltung von CO_2 und H_2O Fluorenaether, der auch beim Erhitzen der freien Säure über ihren Schmelzpunkt gebildet wird Durch Chromsäuremischung wird sie zu Diphenylenketon oxydirt. Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 120° wird die Diphenylenglycolsäure zu

Diphenylenessigsäure $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$, Fluorencarbonsäure, reducirt. Sie ist in Wasser unlöslich, bildet undeutlich Krystalle und schmilzt gegen 221°. Ihr Aethylester schmilzt bei 165°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, leichter mit Natronkalk, zerfällt sie in CO_2 und Diphenylenmethan.

Phenyltolyl $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ (para) entsteht ähnlich dem Diphenyl durch Einwirkung von Na auf ein Gemenge von Brombenzol und Parabromtoluol in Aether gelöst. Eine gegen 265° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,015, die unter 0° erstarrt. Durch Oxydation bildet es Diphenylcarbonsäure und Terephtalsäure.

Ditolyl $C_{14}H_{14} = CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ (dipara) entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Parabromtoluol. Löst sich leicht in heissem Alkohol, schmilzt bei 121° und destillirt unzersetzt. Durch Oxydation bildet es Diphenyldicarbonsäure (S. 783).

Diphenylbenzol $C_{18}H_{14} = C_6H_4{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$, Diphenylphenylen, bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Dibrombenzol $C_6H_4Br_2(1,4)$ und C_6H_5Br, und beim Durchleiten eines Gemenges von Diphenyl und Benzol durch glühende Röhren, — in letzterem Falle neben dem isomeren **Isodiphenylbenzol**; beide entstehen daher auch bei der Darstellung von Diphenyl (Ber. 11. 1755).

Diphenylbenzol ist in heissem Alkohol und Aether schwer löslich, leicht in Benzol, krystallisirt in flachen Nadeln, schmilzt bei 205°, sublimirt leicht und siedet bei 400°. Durch CrO_3 in Eisessiglösung wird es zu Diphenylcarbonsäure (S. 783), sodann zu Terephtalsäure oxydirt. Das isomere Isodiphenylbenzol schmilzt bei 85° und siedet gegen 360°. Durch CrO_3 in Eisessig wird es zu Benzoësäure und einer isomeren Diphenylcarbonsäure oxydirt.

Triphenylbenzol $C_6H_3(C_6H_5)_3$ (1, 3, 5) entsteht aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ beim Erhitzen mit P_2O_5 oder beim Einleiten von HCl, durch eine gleiche Condensation wie Mesitylen aus Aceton $CH_3.CO.CH_3$ (vgl. S. 529). Krystallisirt aus Aether in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 169° und destillirt über 360°.

---

2) Derivate mit durch 1 C-Atom gebundenen Benzolkernen.

Diphenylmethanderivate.

Verbindungen, in denen zwei Benzolreste durch 1 Kohlenstoffatom verkettet sind, entstehen nach folgenden Methoden:

1) Zu einem Gemenge von Benzylchlorid und Benzol fügt man Zinkstaub und erwärmt; es beginnt dann eine lebhafte Reaction, indem Chlorwasserstoff entweicht und Diphenylmethan entsteht (Zincke):

$$C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = \underset{\text{Diphenylmethan.}}{C_6H_5.CH_2.C_6H_5} + HCl$$

Aehnlich wirkt Benzylchlorid auf Toluol, Xylol und andere Kohlenwasserstoffe:

$$C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_5.CH_3 = \underset{\text{Benzyltoluol.}}{C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3} + HCl;$$

ferner auch auf Phenole oder deren Säureester (Ber. **14**, 261):

$$C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_5.OH = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH + HCl.$$

An Stelle von Zinkstaub kann bei diesen Reactionen auch Aluminiumchlorid angewandt werden (v. S. 531).

Aehnlich den Phenolen reagiren beim Erhitzen (auch ohne Zink) die tertiären Aniline (vgl. S. 566); so entsteht aus Benzylchlorid und Dimethylanilin die Base $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ — Dimethylamido-diphenylmethan.

2) Man mengt Aldehyde der Fettreihe mit Benzol (Toluol, Naphtalin, Diphenyl etc.) und fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu; es wird dann unter Austritt von Wasser der Aldehydsauerstoff durch zwei Phenyle ersetzt (Baeyer):

$$2C_6H_6 + \underset{\text{Aldehyd}}{COH.CH_3} = \underset{\text{Diphenylaethan.}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>CH.CH_3} + H_2O$$

Man wendet den Aethylaldehyd als Paraldehyd an, wobei zugleich stark gekühlte Schwefelsäure genommen werden muss. Der Methylenaldehyd wird in Form von Methylal $CH_2(O.CH_3)_2$ (S. 322) oder von Methyldiacetat angewandt:

$$2C_6H_6 + \underset{\text{Methylal}}{CH_2(O.CH_3)_2} = \underset{\text{Diphenylmethan.}}{(C_6H_5)_2CH_2} + 2CH_3.OH$$

Sehr leicht geht die Reaction mit wasserfreiem Chloral (oder mit Mono- und Bichloraldehyd) vor sich, wobei Chlorsubstitutionsproducte entstehen:

$$2C_6H_6 + COH.CCl_3 = (C_6H_5)_2CH.CCl_3 + H_2O.$$

Durch Natriumamalgam werden in diesen Derivaten die Halogene ersetzt und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gebildet.

Aehnlich wie mit Aldehyden reagiren die Benzolkohlenwasserstoffe auch mit aromatischen Alkoholen:

$$C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + H_2O.$$

Aus Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH.OH$ entsteht in gleicher Weise Triphenylmethan $(C_6H_5)_2CH.C_6H_5$.

Wie mit Aldehyden condensiren sich die Benzole auch mit Ketonen, mit Aldehydsäuren und Ketonsäuren. So entsteht aus Benzol mit Glyoxylsäure Diphenylessigsäure, mit Brenztraubensäure α-Diphenylpropionsäure (s. S. 793). Zuweilen findet hierbei zunächst Aldolcondensation unter Bildung von Oxykörpern statt (s. S. 192); aus Benzol und Dibrombrenztraubensäure entsteht Dibromatrolactinsäure $C_6H_5.CH(OH)\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr_2}{CO_2H}$.

Wie auf die Benzolkohlenwasserstoffe reagiren die Aldehyde auch auf Phenole, unter Bildung von Phenolderivaten der Diphenylmethane; an Stelle von Schwefelsäure wendet man hierbei besser Zinnchlorid $SnCl_4$ an (Ber. **11**, 283). So entsteht aus Paraldehyd und Phenol Diphenolaethan (Dioxydiphenylaethan):

$$CH_3.CHO + 2C_6H_5.OH = CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2 + H_2O.$$

Ferner entsteht aus Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$ und Phenol Monooxydiphenylmethan $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$. Ueber die Condensation von Phenolen mit Benzaldehyden, s. Ber. **16**, 2835).

Aehnlich den Phenolen reagiren die tertiären Aniline (S. 566), wobei Amidoderivate gebildet werden. An Stelle der Aldehyde (oder ihrer Aetherderivate) kann man hierbei auch ihre Halogenderivate anwenden, wobei die Reaction schon beim Erhitzen stattfindet. So entsteht aus Methylenjodid CH_2J_2 und Dimethylanilin die Base $CH_2\langle^{C_6H_4.N(CH_3)_2}_{C_6H_4.N(CH_3)_2}$; dasselbe Product wird auch mit CCl_3H und CCl_4 erhalten. Mit Aceton und $ZnCl_2$ entsteht die Base $(CH_3)_2C\langle^{C_6H_4.N(CH_3)_2}_{C_6H_4.N(CH_3)_2}$. Solche Basen werden auch als Nebenproducte bei der Methylanilin- und Malachitgrünfabrikation gebildet.

Durch Oxydation mit Chromsäuremischung gehen die Kohlenwasserstoffe in Ketone über, indem die Gruppe CH_2 oder CH in CO verwandelt wird. So entsteht aus Diphenylmethan und Diphenylaethan Diphenylketon:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH.CH_3 \text{ bilden } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO.$$

Enthält der Benzolkern noch Alkyle, so werden diese zugleich zu Carboxylen oxydirt:

$$\underset{\text{Benzyltoluol}}{C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3} \text{ bildet } \underset{\text{Benzoylbenzoësäure.}}{C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H}$$

Solche Ketone entstehen ferner:

1) Durch eine ähnliche Condensation wie die Kohlenwasserstoffe, wenn man Benzoësäure oder deren Anhydrid mit Benzolen und P_2O_5 erhitzt (Merz):

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5.CO.OH} + C_6H_6 = \underset{\text{Diphenylketon.}}{C_6H_5.CO.C_6H_5} + H_2O;$$

2) Durch Zusammenwirken von Benzoylchlorid mit Benzolen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (vgl. S. 787):

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5.COCl} + \underset{\text{Toluol}}{C_6H_5.CH_3} = \underset{\text{Phenyltoylketon.}}{C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3} + HCl$$

Aehnlich reagirt auch $COCl_2$, wobei zunächst Säurechloride gebildet werden (vgl. S. 686);

$$COCl_2 + 2C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + 2HCl.$$

3) Nach der allgemeinen Bildungsweise der Ketone, durch Erhitzen der Kalksalze aromatischer Säuren:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5.CO_2H} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5.CO_2H} = \underset{\text{Diphenylketon}}{(C_6H_5)_2CO} + CO_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5.CO_2H} + \underset{\text{Toluylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}} = \underset{\text{Phenyltolylketon.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4(CH_3)\end{matrix}\!\!>CO} + CO_2 + H_2O$$

Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder HJ-Säure und amorphem Phosphor werden die Ketone, durch Reduction der Gruppe CO, wieder in die Kohlenwasserstoffe übergeführt; so bildet Diphenylketon Diphenylmethan. Durch Natriumamalgam werden die Ketone in secundäre Alkohole verwandelt:

$$(C_6H_5)_2CO + H_2 = (C_6H_5)_2CH.OH.$$

Zugleich entstehen hierbei durch Vereinigung zweier Molecüle Pinakone (s. Benzpinakon).

In ähnlicher Weise wie die Ketone entstehen Oxyketone oder Ketonphenole bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenole beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder leichter mit Aluminiumchlorid; ferner beim Erhitzen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Phenolen und Zinkoxyd:

$$C_6H_5.COCl + C_6H_5.OH = \underset{\text{Benzoylphenol.}}{C_6H_5.CO.C_6H_4.OH} + HCl$$

$$C_6H_5.CCl_3 + C_6H_5.OH + ZnO = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH + ZnCl_2 + HCl.$$

Die Reaction ist der Einwirkung von Chloroform auf Phenole in alkalischer Lösung, wobei Aldehydphenole (Oxyaldehyde) gebildet werden (S. 671), ganz analog.

Anstatt der freien Phenole wendet man besser die Benzoylester der Phenole (wie $C_6H_5.O.C_7H_5O$) an; es entstehen dann zunächst die Benzoylester der Phenolketone, wie $C_6H_5.CO.C_6H_4.O.C_7H_5O$, welche beim Verseifen mit alkoh. Kalilösung die freien Phenolketone geben (Ber. 10, 1969). Bei Anwendung der freien Phenole entstehen dagegen vorherrschend (namentlich mit $C_6H_5.CCl_3$ schon bei gelindem Erwärmen) Farbstoffe, die zur Reihe der Aurine gehören und vom Triphenylmethan deriviren.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ auf zweiwerthige Phenole (ihre Benzoylester), wie Resorcin, entstehen Mono- und Diketone derselben (Ber. 12, 661), wie

$$C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}\!\!>C_6H_2(OH)_2.$$

Ferner entsteht aus Salicylsäure $C_6H_4(OH).CO_2H$ und Phenol mit Zinnchlorid Salicylphenol $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4.OH$ (Ber. 14, 656).

Nach ähnlichen Methoden wie die Ketone und Oxyketone, entstehen auch Amidoketone, wie $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH_2$ (Amidobenzophenon, Benzoylanilin) — und zwar 1) beim Erhitzen von Benzoësäure mit tertiären Anilinen und P_2O_5:

$$C_6H_5.CO.OH + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O,$$

während bei Einwirkung von Benzoylchlorid zwei Benzoylgruppen in den Benzolrest eintreten (Ann. **206**, 88); 2) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf primäre Aniline, in denen beide Amidwasserstoffe durch Säureradicale ersetzt sind (wie im Phtalanil $C_6H_5.N(CO)_2C_6H_4$, S. 572) beim Erhitzen für sich oder mit $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$:

$$C_6H_5.COCl + C_6H_5.N(CO.R)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CO.R)_2 + HCl;$$

durch Verseifen dieser Anilide gewinnt man dann die freien Amidoketone (Ber. **14**, 1836).

Ferner werden nach diesen Methoden auch Ketonsäuren gebildet. So entsteht aus Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid mit $ZnCl_2$ Meta-benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ (Ber. **14**, 647); aus Isophtalsäurechlorid und Benzol mit $AlCl_3$ Meta-benzoylbenzoësäure neben sog. Isophtalphenon (Ber. **13**, 321):

$$C_6H_4\begin{cases}COCl\ (1)\\ COCl\ (3)\end{cases} \text{ giebt } C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_5\\ COCl\end{cases} \text{ und } C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_5\\ CO.C_6H_5\end{cases};$$

aus Phtalsäureanhydrid und Benzol mit $AlCl_3$ entsteht Orthobenzoylbenzoësäure (s. S. 794).

Diphenylmethan $C_{13}H_{12} = C_6H_5.CH_2.C_6H_5$, Benzylbenzol, entsteht nach den erwähnten synthetischen Methoden: aus Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub oder $AlCl_3$; aus Methylaldehyd oder Benzylalkohol und Benzol mit Schwefelsäure; ferner aus $CHCl_2$ (oder $CHCl_3$) mit Benzol und $AlCl_3$ (neben Anthracen).

Zur Darstellung erwärmt man Benzylchlorid (10 Th.) mit Benzol (6 Th.) und Zinkstaub etc.; der Zinkstaub wirkt nur die Reaction einleitend und kann, nachdem dieselbe eingetreten, abfiltrirt werden (Ann. **159**, 374). Leichter gewinnt man das Diphenylmethan nach Friedel durch Erwärmen von Benzylchlorid (10 Th.) mit Benzol (50 Th.) und $AlCl_3$ (3—4 Th.).

Das Diphenylmethan ist in Alkohol und Aether leicht löslich, riecht nach Orangen, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 26,5° und siedet bei 262°. Durch eine rothglühende Röhre geleitet bildet es Diphenylenmethan (S. 785); durch Chromsäuremischung wird es zu Diphenylketon oxydirt.

Durch Bromiren in der Hitze entstehen $(C_6H_5)_2CHBr$ **Diphenylbrommethan** und $(C_6H_5)_2CBr_2$: ersteres schmilzt bei 45° und siedet

unzersetzt. In conc. Salpetersäure löst sich Diphenylmethan zu zwei **Dinitroproducten**, α- bei 183⁰ und β- bei 118⁰ schmelzend.

Durch Reduction des α-Dinitroproductes entsteht **α-Diamidodiphenylmethan** $(C_6H_4.NH_2)_2CH_2$ (dipara); glänzende Blättchen, die bei 85⁰ schmelzen. Sein Tetramethylderivat $[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2CH_2$ entsteht aus Dimethylanilin mit CH_2J_2, (CCl_3H u. CCl_4) oder mit Methylal (S. 788), ferner als Nebenproduct bei der Fabrikation von Malachitgrün. Es krystallisirt in glänzenden Blättern, schmilzt bei 90⁰ und destillirt unzersetzt.

Oxydiphenylmethan $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$ (para-), Benzylphenol, aus Benzylchlorid und Phenol entstehend, schmilzt bei 80—81⁰. **Dioxydiphenylmethan** $CH_2(C_6H_4.OH)_2$ (dipara) entsteht aus Diphenylmethandisulfosäure beim Schmelzen mit KOH, krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 158⁰ und sublimirt. Bei stärkerem Erhitzen mit KOH (300⁰) zerfällt es in Paraoxybenzoësäure und Phenol. Sein Dimethylaether $CH_2(C_6H_4.O.CH_3)_2$ entsteht auch aus Anisol und Methylal und schmilzt bei 52⁰.

Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2CH.OH$, **Benzhydrol**, entsteht aus Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2CHBr$ beim Erhitzen mit Wasser auf 150⁰, leichter aus Diphenylketon $(C_6H_5)_2CO$ mit Natriumamalgam oder durch Erhitzen mit alkoh. Kali und Zinkstaub (neben Benzpinakon). Es ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 68⁰ und siedet bei 298⁰ unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Benzhydrolaether $[(C_6H_5)_2.CH]_2O$, der bei 109⁰ schmilzt.

Diphenylketon, Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ entsteht nach den allgemeinen Methoden und durch Erhitzen von Quecksilberphenyl $(C_6H_5)_2Hg$ mit Benzoylchlorid. Man gewinnt es (neben Benzol) durch Destillation von benzoësaurem Kalk, oder aus Benzoylchlorid und Benzol mittelst $AlCl_3$. Es ist dimorph; krystallisirt gewöhnlich in grossen rhombischen Prismen, bei 48—49⁰ schmelzend, zuweilen in Rhomboëdern, die bei 27⁰ schmelzen und allmählich in die erstere Modification übergehen. Es riecht aromatisch und siedet bei 295⁰. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Benzoësäure und Benzol; beim Erhitzen mit Zinkstaub bildet es Diphenylmethan. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$. Seine Verbindung mit Phenylhydrazin schmilzt bei 137⁰.

Amidobenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2)$ (para), Benzoanilin, aus Benzoylchlorid, Phtalanil und $ZnCl_2$ (S. 790) schmilzt bei 124⁰.

Diamidobenzophenone $CO(C_6H_4.NH_2)_2$ entstehen durch Reduction von Dinitrobenzophenonen. Das Tetramethyl-diamidobenzophenon ist aus Dimethylanilin mit $COCl_2$ erhalten worden und

schmilzt bei 179°. Mit Dimethylanilin (und PCl_3) bildet es Methylviolett.

Oxybenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4(OH)$ (para) entsteht aus Amidobenzophenon mit salpetriger Säure und aus Phenol mit Benzoylchlorid oder $C_6H_5.CCl_3$ (S. 789). Es schmilzt bei 134° und zerfällt beim Schmelzen mit KOH in Benzol und Paraoxybenzoësäure.

Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$ (dipara), entsteht aus Dioxydiphenylmethan durch Oxydation des Dibenzoylesters mit CrO_3 in Eisessiglösung und Verseifen mit Alkalien; ferner durch Spaltung von Aurin, Benzaurin, Phenolphtaleïn, Rosanilin (Ber. **16**, 1931) beim Erhitzen mit Wasser oder Aetzkali. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 210° und zerfällt beim Schmelzen mit KOH in Paraoxybenzoësäure und Phenol. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu einem Acetoxim. Mit Phenol (und PCl_3) condensirt es sich zu Aurin.

Das sog. **Diphenylenketonoxyd** $CO\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}O$ (?) entsteht aus salicylsaurem Natron mit $POCl_3$ und durch Destillation von Salicylid, bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 173°. Durch Reduction mit HJ bildet es das sog. **Methylendiphenylenoxyd** $CH_2(C_6H_4)_2O$, das auch aus Euxanthon durch Reduction mit Zinkstaub erhalten wird und durch Oxydation wieder Diphenylenketonoxyd bildet. Da letzteres sich nicht mit Hydroxylamin verbindet, so besitzt es eine andere Constitution (Ber. **17**, 805).

Diphenylaethan $C_{14}H_{14} = (C_6H_5)_2CH.CH_3$ (isomer mit Dibenzyl) entsteht aus Benzol und Paraldehyd mit Schwefelsäure, aus β-Bromaethylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und Benzol mit Zinkstaub, aus Benzol und $CH_3.CHCl_2$ mit $AlCl_3$. Eine bei 268—271° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch erstarrt. Wird durch Chromsäuremischung zu Benzophenon oxydirt.

Diphenyltrichloraethan $(C_6H_5)_2CH.CCl_3$, aus Benzol und Chloral entstehend, bildet bei 64° schmelzende Blättchen. Das **Diphenyltribromaethan** schmilzt bei 89°. Beide geben durch Reduction mit Natriumamalgam Diphenylaethan.

Aus Monochloraldehyd (Monochloracetal oder Dichloraether — S. 192) entsteht mit Benzol **Diphenylmonochloraethan** $(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl$, ein dickes Oel, das mit alkoh. Kalilauge gekocht

Diphenylaethylen $C_{14}H_{12} = (C_6H_5)_2C:CH_2$ bildet. Letzteres, isomer mit Stilben, entsteht auch aus α-Dibromaethylen $CH_2:CBr_2$ mit Benzol und $AlCl_3$ und bildet ein bei 277° siedendes Oel. Mit Chromsäurelösung oxydirt giebt es Diphenylketon.

Ganz analoge ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden auch mit Toluol, Xylol, Naphtalin etc. erhalten. Erhitzt man Diphenylmonochloraethan (oder seine Analoga) für sich, so entsteht unter

Abspaltung von HCl nicht Diphenylaethylen, sondern durch moleculare Umlagerung das isomere Stilben (resp. dessen Analoga):

$$(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl = \underset{\text{Stilben.}}{C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_5} + HCl$$

Diphenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH.CO_2H$ entsteht: durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Phenylbromessigsäure (S. 700) mit Benzol:

$$C_6H_5.CHBr.CO_2H + C_6H_6 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH.CO_2H + HBr;$$

aus Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2CHBr$ mittelst des Cyanides; durch Erhitzen von Benzilsäure mit HJ-Säure auf 150°. Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 146°. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzophenon; beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Diphenylmethan. Ihr Aethylester schmilzt bei 58°.

Ferner kann die Diphenylessigsäure auch durch Condensation von 2 C_6H_6 mit Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$ mittelst Schwefelsäure erhalten werden (s. S. 787). Aehnlich entsteht mit Benzol und Brenztraubensäure **α-Diphenylpropionsäure** $(C_6H_5)_2C\begin{matrix}<CH_3 \\ <CO_2H\end{matrix}$, Diphenylmethylessigsäure, welche bei 171° schmilzt und bei 300° destillirt.

Diphenylglycolsäure, Benzilsäure $(C_6H_5)_2C(OH).CO_2H$ entsteht durch eine moleculare Umlagerung von Benzil (s. dieses) beim Erwärmen mit alkoh. Kali, ferner aus Diphenylessigsäure durch Einwirkung von Bromdampf und Kochen mit Wasser. Man gewinnt sie durch Schmelzen von Benzil mit Kali (Ber. **14**, 326). Ganz analog der Benzilsäure sind Anisilsäure, Cuminilsäure und Dibenzylglycolsäure (s. Benzoïngruppe).

Die Benzilsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 150° und färbt sich weiter tief roth. Löst sich in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe. Mit HJ erhitzt bildet sie Diphenylessigsäure; beim Destilliren des Baryumsalzes zerfällt sie in CO_2 und Benzhydrol (S. 791); durch Oxydation entsteht Benzophenon.

Phenyltolylmethane $C_{14}H_{14} = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. **Benzyltoluole.** Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol, beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190°, oder von Toluol mit Jod auf 250° entsteht ein flüssiges Gemenge von Para- und Orthobenzyltoluol, das nicht getrennt werden konnte. Die reine *Paraverbindung* ist durch Erhitzen von Para-phenyltolylketon mit Zinkstaub erhalten worden und bildet eine bei 285° sie-

dende Flüssigkeit. Durch Oxydation derselben mit Chromsäuremischung entstehen die entsprechenden Phenyltolylketone und Benzoylbenzoësäuren.

Phenyltolylketone $C_{14}H_{12}O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. Ein Gemenge der Para- und Orthoverbindung entsteht auch durch Erhitzen von Benzoylchlorid und Toluol mit Zinkstaub (in kleiner Menge), durch Destillation des Gemenges von benzoësaurem und paratoluylsaurem Kalk, oder durch Erhitzen von Benzoësäure und Toluol mit P_2O_5; es resultirt ein Oel, aus welchem die Paraverbindung beim Abkühlen auskrystallisirt, während die Orthoverbindung flüssig bleibt.

Die *Paraverbindung* ist dimorph, krystallisirt in hexagonalen bei 55^0, und in monoklinen, bei 58—59^0 schmelzenden Prismen; letztere Modification ist die stabile. Es siedet bei 310—312^0 und ist in Alkohol schwer löslich. Mit Natronkalk erhitzt zerfällt es in Benzol und Paratoluylsäure; durch Chromsäuremischung wird es zu Parabenzoylbenzoësäure oxydirt. Mit NaHg bildet das Paraketon **Phenylparatolylcarbinol** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_7H_7}\!>\!CH.OH$, glänzende Nadeln, die bei 52^0 schmelzen.

Phenylorthotolylketon ist flüssig und siedet gegen 316^0.

Sehr charakteristisch ist die Fähigkeit der Ortho-, nicht aber der Paraderivate, durch eine Orthocondensation der zwei Benzolkerne (v. S. 784) leicht in Anthracen resp. Anthracenderivate überzugehen. So entsteht beim Durchleiten von Phenyltolylmethan durch eine glühende Röhre, oder beim Erhitzen des Ketons mit Zinkstaub Anthracen; beim Erhitzen des Orthophenyltolylketons mit Bleioxyd Anthrachinon (s. Anthracen).

Benzoylbenzoësäuren $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ entstehen durch Oxydation der Phenyltolylmethane oder Phenyltolylketone und können synthetisch nach den S. 790 angeführten Verfahren gewonnen werden.

Die *Parasäure* krystallisirt und sublimirt in Blättchen und schmilzt bei 194^0. Die *Metasäure*, aus Isophtalsäurechlorid und Benzol, bildet bei 161^0 schmelzende Nadeln. Die *Orthosäure* wird am leichtesten aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und $AlCl_3$ gewonnen (v. S. 790). Sie krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Wasser, das sie bei 110^0 verliert, und schmilzt dann bei 127^0. Beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 180^0 bildet sie durch Austritt von Wasser Anthrachinon;

ebenso entsteht beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure Anthrachinonsulfosäure. Mit Benzol und $AlCl_3$ bildet die Orthobenzoylbenzoësäure Phtalophenon, mit Phenol und $SnCl_4$ Oxyphtalophenon (s. Phtaleïne).

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung der Parasäure entsteht **Para-benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$, welche bei 165° schmilzt und durch Oxydation wieder Benzoylbenzoësäure bildet. Mit HJ-Säure auf 160° erhitzt giebt sie **Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$, welche auch in kleiner Menge aus Benzyltoluol durch Oxydation mit Salpetersäure gebildet wird. Dieselbe schmilzt bei 157° und ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Benzoylbenzoësäure oxydirt; beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Diphenylmethan.

In gleicher Weise bildet die Ortho-benzoylbenzoësäure durch Reduction die **Ortho-benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$, welche jedoch in freiem Zustande nicht existirt, sondern wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, gleich allen γ-Oxysäuren, sogleich in Wasser und ihr Lacton zerfällt:

$$\begin{matrix} C_6H_5\diagdown CH.OH \\ C_6H_4\diagup\!\diagdown CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5\diagdown CH \\ C_6H_4\diagup\!\diagdown CO\diagup\!\!\diagdown O \end{matrix} + H_2O,$$

ähnlich wie aus o-Oxymethylbenzoësäure Phtalid (S. 716) entsteht. Das Lacton $C_{14}H_{10}O_2$ ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus heissem Alkohol und Aether in Nadeln und schmilzt bei 115°. Erst bei längerem Erwärmen mit Alkalien wird es in Salze der Orthobenzhydrylbenzoësäure übergeführt. Aehnlich dem Orthophenyltolylketon und der Orthobenzoylbenzoësäure wird es leicht in Anthrachinon verwandelt.

Ditolylmethan $CH_2\begin{matrix}\diagup C_6H_4.CH_3 \\ \diagdown C_6H_4.CH_3\end{matrix}$, **Ditolylketon** $CO\begin{matrix}\diagup C_6H_4.CH_3 \\ \diagdown C_6H_4.CH_3\end{matrix}$, **Ditolylaethan** $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ etc. entstehen ähnlich wie die Phenylverbindungen und geben ganz entsprechende Derivate. Das Ditolylchloraethan $CH_2Cl.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ giebt einerseits (durch alkoh. Kalilösung) Ditolylaethylen $CH_2:C(C_6H_4.CH_3)_2$, andererseits beim Erhitzen (durch moleculare Umlagerung) Dimethylstilben $CH_3.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CH_3$ (vgl. S. 793).

Triphenylmethanderivate.

Dieselben enthalten 3 Benzolkerne an 1 C-Atom gebunden:

$(C_6H_5)_3CH$	$(C_6H_5)_2 \diagdown CH$ $CH_3.C_6H_4 \diagup$	$C_6H_5 \diagdown CH$ $(CH_3.C_6H_4)_2 \diagup$
Triphenylmethan	Diphenyltolylmethane	Phenylditolylmethane.

Sie sind die Stammkohlenwasserstoffe der Rosanilinfarbstoffe und Malachitgrüne, der Aurine und Phtaleïne, und können aus ihnen durch Abbau erhalten werden. Synthetisch entstehen sie nach analogen Methoden wie die Diphenylmethanderivate (v. S. 787), und zwar:

aus Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (oder $C_6H_5.CCl_3$) und Benzolen mit Zinkstaub oder Aluminiumchlorid:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2C_6H_6 = C_6H_5.CH(C_6H_5)_2 + 2HCl;$$

aus Benzhydrol (S. 791) und Benzolen mit P_2O_5:

$$(C_6H_5)_2CH.OH + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH.C_6H_5 + H_2O;$$

aus Chloroform (oder CCl_4) und Benzol mit $AlCl_3$:

$$3C_6H_6 + CHCl_3 = (C_6H_5)_3CH + 3HCl.$$

Leichter erfolgt die Condensation von Benzaldehyd mit Anilinen (ihren Salzen) und Phenolen, unter Bildung von Amido- und Phenol-derivaten des Triphenylmethans (s. S. 798). Als Condensationsmittel dienen Schwefelsäure, Zinkchlorid, Kaliumbisulfat (Ber. **16**, 2541) und wasserfreie Oxalsäure (Ber. **17**, 1078).

Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH = C_{19}H_{16}$ ist zuerst durch Einwirkung von Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ auf Quecksilberdiphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ erhalten worden, und wird am leichtesten aus Chloroform und Benzol mittelst $AlCl_3$ gewonnen.

Zur Darstellung fügt man zu einem Gemenge von Chloroform (1 Th.) mit Benzol (5 Th.) allmählich Aluminiumchlorid (1 Th.) unter Erwärmen auf 60° bis die HCl-Entwickelung aufgehört (30 Stunden). Das Product wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel fractionirt. Neben Triphenylmethan wird hierbei zugleich Diphenylmethan gewonnen (Ann. **194**, 252 u. Ber. **15**, 361). Man gewinnt es ferner aus Diamido- und Triamido-triphenylmethan, indem man letztere in Schwefelsäure löst, salpetrige Säure einleitet und mit Alkohol kocht (S. 592 u. Ann. **206**. 152).

Das Triphenylmethan ist in kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich, leicht in Aether, Benzol und heissem Alkohol, krystallisirt aus letzterem in glänzenden dünnen Blättchen, schmilzt bei 93° und destillirt gegen 355°. Aus heissem

Benzol krystallisirt es mit 2 Mol. Benzol in grossen Prismen, die bei 75° schmelzen und an der Luft durch Abgabe des Benzols zu einem weissen Pulver zerfallen.

Durch Einwirkung von Brom auf Triphenylmethan (in CS_2 gelöst) entsteht das Bromid $(C_6H_5)_3CBr$, das bei 152° schmilzt. Das Chlorid wird aus dem Carbinol mittelst PCl_5 erhalten und schmilzt gegen 105°. Beide zerfallen beim Erhitzen über 200° in Halogenwasserstoff und **Diphenylenphenylmethan** $<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CH.C_6H_5$, das auch aus Fluorenalkohol (S. 785) und Benzol mittelst SO_4H_2 erhalten wird und bei 146° schmilzt. Mit Cyankalium bildet das Chlorid ein Cyanid, welches **Triphenylessigsäure** $(C_6H_5)_3C.CO_2H$ giebt, die gegen 260° unter Zersetzung schmilzt.

Beim Kochen des Bromides oder Chlorides mit Wasser entsteht das **Triphenylcarbinol** $(C_6H_5)_3C.OH$, welches leichter durch directe Hydroxylirung von Triphenylmethan (v. S. 340) beim Erwärmen mit CrO_3 in Eisessiglösung erhalten wird (Ber. 14, 1944). Es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 159° und destillirt unzersetzt über 360°. Beim Nitriren erleidet es Zersetzung.

In rauchender Salpetersäure (sp. Gew. 1,5) löst sich Triphenylmethan zu der Trinitroverbindung $CH(C_6H_4.NO_2)_3$, welche aus Eisessig und heissem Benzol in gelben Schuppen krystallisirt und bei 206° schmilzt. Durch Reduction der Nitrogruppen zu Amido (mittelst Zinkstaub und Eisessig) entsteht aus ihr Paraleukanilin $CH(C_6H_4.NH_2)_3$ (S. 802). Durch Hydroxylirung des tertiären H-Atom im Trinitrotriphenylmethan (beim Erwärmen mit CrO_3 in Eisessiglösung) entsteht **Trinitrotriphenylcarbinol** $(C_6H_4.NO_2)_3C.OH$, das aus Benzol oder Eisessig in kleinen farblosen Krystallen sich abscheidet, bei 171—172° schmilzt und durch Reduction der Nitrogruppen zu Amido (mittelst wenig Zinkstaub und Eisessig) in Pararosanilin $(C_6H_4.NH_2)_3C.OH$ (S. 802) übergeführt wird.

Diphenyltolylmethane $(C_6H_5)_2CH(C_6H_4.CH_3)$.

Die Paraverbindung entsteht aus Phenylparatolylcarbinol (S. 794) und Benzol, ferner aus Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH.OH$ und Toluol mit P_2O_5. Krystallisirt in dünnen Prismen, schmilzt bei 71° und destillirt über 360°. Durch Oxydation entsteht aus ihm ein Carbinol $C_{20}H_{18}O$ und eine Säure $C_{20}H_{16}O_3$. Die Trinitroverbindung des Diphenylparatolylmethans giebt durch Reduction

der Nitrogruppen zu Amido und weitere Oxydation blauviolette Farbstoffe, die vom gew. Rosanilin verschieden sind (Ann. **194**, 264).

Das isomere **Diphenylmetatolylmethan** $(C_6H_5)_2CH(C_6H_4.CH_3)$ ist der Stammkohlenwasserstoff des gew. Leukanilins (der Triamidoverbindung) und entsteht aus letzterem, wenn man die 3 NH_2-Gruppen mittelst der Diazoverbindung durch Wasserstoff ersetzt (Ann. **194**, 282). Es ist in Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist, krystallisirt in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen, schmilzt bei 59,5° und destillirt unzersetzt über 360°. Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung entsteht aus ihm das Diphenylmetatolylcarbinol $(C_6H_5)_2C(OH)(C_6H_4.CH_3)$, das bei 150° schmilzt.

In rauchender Salpetersäure löst sich Diphenylmetatolylmethan (ähnlich wie Triphenylmethan) zu einer Trinitroverbindung, aus welcher durch Reduction der NO_2-Gruppen zu Amido (mittelst Zinkstaub und Eisessig) gew. Leukanilin gebildet wird, das durch Oxydation (beim Erhitzen mit einigen Tropfen Salzsäure) Rosanilin giebt (s. S. 803).

Amidoderivate der Triphenylmethane.

Amidotriphenylmethan $(C_6H_5)_2CH(C_6H_4.NH_2)$ entsteht aus Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH.OH$ und HCl-Anilin beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 150°; krystallisirt in Blättchen oder Prismen, die bei 84° schmelzen. Seine Dimethylverbindung $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ entsteht aus Benzhydrol und Dimethylanilin beim Erhitzen mit P_2O_5, ferner beim Erwärmen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit Dimethylanilin. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 132°. Durch Oxydation vermag sie keine Farbstoffe zu bilden (Ann. **206**, 144 u. 155).

Diamido-triphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$, die Stammsubstanz des Malachitgrüns, entsteht aus Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Anilin mit Zinkstaub (v. S. 796), oder leichter aus Benzaldehyd mit HCl-Anilin beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 120° und Kochen des zunächst gebildeten Productes mit verdünnter Schwefelsäure; bei Anwendung von schwefelsaurem Anilin entsteht direct die Diamidobase (Ber. **15**, 676):

$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2O.$$

Es krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in glänzenden Prismen oder kugeligen Aggregaten, die bei 106° schmelzen

und bei 110° das Benzol abgeben. Die aus Aether krystallisirte freie Base schmilzt bei 139°. Sie verbindet sich mit 2 Aeq. der Säuren zu farblosen Salzen, aus denen durch Oxydation ein violetter Farbstoff gebildet wird, Benzalviolett, der den Rosanilinen analog constituirt ist (Ann. **206**, 161). Durch Diazotirung der Base und Kochen mit Wasser wird sie in Dioxytriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$ übergeführt; beim Zersetzen der Diazoverbindung durch Alkohol entsteht Triphenylmethan (Ann. **206**, 152).

Durch Methylirung von Diamidotriphenylmethan beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 110° entsteht

Tetramethyldiamido - triphenylmethan $C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ Leukomalachitgrün, das auch direct aus Benzaldehyd (oder Benzalchlorid) und Dimethylanilin mit Zinkchlorid (oder Oxalsäure) erhalten wird:

$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Das Leukomalachitgrün ist dimorph und krystallisirt in Blättchen, die bei 93—94° schmelzen, oder in Nadeln, die bei 102° schmelzen; die erstere Modification wird durch Krystallisiren aus Alkohol, die zweite aus Benzol rein erhalten. Es verbindet sich mit 2 Aeq. der Säuren zu farblosen Salzen und bildet mit $2CH_3J$ ein Ammoniumjodid. Die freie Basis oxydirt sich schon an der Luft, leichter durch Oxydationsmittel (MnO_2 und verdünnte Schwefelsäure in der Kälte, oder Chloranilin) zu

Tetramethyldiamido - triphenylcarbinol $C_6H_5.C(OH)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, das die Basis des Malachitgrüns darstellt. Man erhält es aus seinen Salzen (Malachitgrün) durch Fällen mit Alkalien. Das freie Carbinol krystallisirt aus Ligroïn in farblosen Nadeln oder kugeligen Aggregaten, schmilzt gegen 130° und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird es wieder in Leukomalachitgrün zurückgewandelt.

Die freie Base löst sich in Säuren in der Kälte fast farblos auf; bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün und enthält dann die grünen Salze der Anhydrobase — die Malachitgrüne. Es entstehen hierbei wahrscheinlich zunächst Salze des Carbinols, welche

dann (ähnlich wie beim Rosanilin, S. 801) durch innere Condensation Wasser abspalten und in die sauerstofffreien Farbsalze (Malachitgrüne) übergehen (s. Ber. **12**, 2348):

$$\begin{matrix} & C_6H_5\searrow & & \swarrow C_6H_4.N(CH_3)_2HCl \\ (CH_3)_2N.C_6H_4\nearrow & & C & \searrow OH \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} & C_6H_5\searrow & & \swarrow C_6H_4\searrow & \\ (CH_3)_2N.C_6H_4\nearrow & & C & \text{———} & N(CH_3)_2Cl \end{matrix} + H_2O.$$

Von diesen Salzen bildet das Chlorzinkdoppelsalz $3(C_{23}H_{25}N_2.Cl)2ZnCl_2 + 2H_2O$ und das oxalsaure Salz $2C_{23}H_{24}N_2.3C_2H_2O_4$ das käufliche Malachitgrün oder Victoriagrün des Handels. Sie sind in Wasser meist leicht löslich, und krystallisiren in cantharidengrünen grossen Prismen oder Tafeln. Ihre Lösungen färben thierische und gebeizte pflanzliche Faser intensiv smaragdgrün. Durch Alkalien wird aus den Salzen die farblose Carbinolbase gefällt.

Man gewinnt das Malachitgrün durch Oxydation des Leucomalachitgrüns, welches aus Benzaldehyd dargestellt wird (S. 799) — daher Aldehydgrün genannt (O. Fischer), oder directer, wenn auch weniger vortheilhaft, durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Dimethylanilin und Zinkchlorid (Doebner):

$$C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{19}H_{13}(CH_3)_4N_2Cl + 2HCl.$$

Aehnlich condensiren sich mit Dimethylanilin auch Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$ und Benzoësäureanhydrid (Ann. **206**, 137) zu Malachitgrün. Mit Diaethylanilin und Methyldiphenylamin $(C_6H_5)_2N.CH_3$ bildet Benzaldehyd ganz analoge grüne Farbstoffe. Aehnlich reagirt es mit Ortho- und Meta-dimethyltoluidin, während mit Para-dimethyltoluidin kein Condensationsproduct entsteht; die Base aus Metatoluidin giebt durch Oxydation keinen Farbstoff (Ann. **206**, 140). In gleicher Weise wie mit Benzaldehyd entstehen auch mit Salicylaldehyd und Paraoxybenzaldehyd grüne Farbstoffe. Ferner sind aus Meta-, Para- und Ortho-nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin Nitromalachitgrüne erhalten worden, die dem gew. Malachitgrün ganz ähnlich sind (Ber. **15**, 682).

Das aus Diphenylamin mit Benzotrichlorid entstehende **Diphenyl-diamidotriphenylcarbinol**, *Viridin* genannt, bildet leicht eine Sulfosäure, deren Alkalisalze das sog. *Alkaligrün* darstellen (Ber. **15**, 1580).

Aehnlich wie Diamido-triphenylmethan (S. 798), entsteht aus Paranitrobenzaldehyd und SO_4H_2-Anilin beim Erhitzen mit Zinkchlorid **Paranitro-diamidotriphenylmethan**:

$$C_6H_4(NO_2).CHO + 2C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Paranitro-diamidotriphenylmethan}}{C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_4.NH_2)_2} + H_2O,$$

das durch Reduction mit Zink und Essigsäure Triamidotriphenylmethan $(C_6H_4.NH_2)_3CH$, Paraleukanilin, bildet.

Das in gleicher Weise aus m-Nitrobenzaldehyd entstehende m-Nitro-diamidotriphenylmethan schmilzt bei 136° und giebt durch Reduction das dem Paraleukanilin isomere Pseudoleukanilin $CH(C_6H_4.NH_2)_3$, in welchem die Amidgruppe in einem Benzolkern die Metastellung einnimmt, während sich sonst alle Amidgruppen in den Diamido- und Triamidotriphenylmethanen in der Parastellung befinden (s. S 802). Durch Oxydation bildet es einen violetten Farbstoff. Das aus o-Nitrobenzaldehyd entstehende Ortholeukanilin giebt durch Oxydation einen braunen Farbstoff (Ber. **16**, 1305).

Triamido-triphenylmethane. Rosaniline.

$$\begin{matrix} H_2N.C_6H_4 \\ H_2N.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.C_6H_4.NH_2 \qquad \begin{matrix} H_2N.C_6H_4 \\ H_2N.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.C_6H_3(CH_3).NH_2$$

Triamido-triphenylmethan Paraleukanilin — Triamido-diphenyltolylmethane Leukaniline.

Dieselben sind die Stammsubstanzen der Rosanilinfarbstoffe, welche sich von ihnen in ganz ähnlicher Weise ableiten, wie das Benzalviolett und Malachitgrün vom Diamidotriphenylmethan (S. 799). Durch Oxydation (Hydroxylirung der CH-Gruppe) entstehen aus ihnen die Carbinole oder freien Rosanilinbasen:

$$\begin{matrix} H_2N.C_6H_4 \\ H_2N.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H_2N.C_6H_4 \\ H_2N.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\begin{matrix} C_6H_3(CH_3).NH_2 \\ OH \end{matrix},$$

Pararosanilinbase — Rosanilinbase

welche für sich farblos sind, aber mit Säuren (gleich der Malachitgrünbase) unter Austritt von Wasser Salze bilden, welche die Rosanilinfarbstoffe darstellen:

$$\begin{matrix} H_2N.C_6H_4 \\ H_2N.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ \text{———} \end{matrix}\!\!>NH.HX \qquad \begin{matrix} H_2N.C_6H_4 \\ H_2N.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\begin{matrix} C_6H_3(CH_3) \\ \text{———} \end{matrix}\!\!>NH.HX$$

Pararosanilinsalz — Rosanilinsalz.

Indem Wasserstoff der Amidgruppen in den Salzen durch Alkyle oder Phenyle ersetzt wird, resultiren die verschieden gefärbten Rosanilinfarbstoffe. Die gewöhnlichen und zuerst bekannten Rosaniline deriviren vom Diphenylmetatolylmethan $C_{20}H_{18}$ (S. 798) resp. der Carbinolbase $C_{20}H_{20}(OH)N_3$, und können auch als Salze der Anhydridbase $C_{20}H_{19}N_3$ bezeichnet werden; letztere ist in freiem Zustande nicht beständig, sondern geht, wenn sie aus den Salzen durch Alkalien abgeschieden wird, durch Aufnahme von Wasser sogleich in die Carbinolbase über. Im Unterschiede zu diesen Rosanilinen bezeichnet man die vom Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$,

resp. der Base $C_{19}H_{18}(OH)N_3$ oder $C_{19}H_{17}N_3$ derivirenden Körper als Pararosaniline. Die aus den Rosanilinen durch Reduction entstehenden, farblose Salze bildenden Basen $C_{19}H_{19}N_3$ und $C_{20}H_{21}N_3$ werden Leukaniline genannt.

Triamidotriphenylmethan $C_{19}H_{19}N_3 = CH(C_6H_4.NH_2)_3$, **Paraleukanilin**, entsteht aus Trinitrotriphenylmethan (S. 797) und aus Paranitro-diamidotriphenylmethan (S. 800) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure, ferner aus Pararosanilin mit Zinkstaub und Salzsäure. Es wird aus seinen Salzen als weisser flockiger Niederschlag gefällt. Seine Diazoverbindung $C_{19}H_{13}(N_2Cl)_3$ bildet beim Zerlegen mit Alkohol Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$. Durch Oxydation des Paraleukanilins entsteht Pararosanilin. Pseudoleukanilin giebt durch Oxydation einen violetten, Ortholeukanilin einen braunen Farbstoff (s. S. 801).

Pararosanilin. Die freie Basis $C_{19}H_{19}N_3O = (NH_2.C_6H_4)_3C.OH$ oder ihre Salze $C_{19}H_{17}N_3.HX$ (s. oben) entstehen durch Oxydation von Paraleukanilin und durch Reduction von Trinitrotriphenylcarbinol (S. 797) mit wenig Zinkstaub und Eisessig. Man gewinnt es am leichtesten durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit Paratoluidin mittelst Arsensäure (S. 804). Es ist in seinen Eigenschaften und Derivaten dem gew. Rosanilin ganz ähnlich. Sein Diazochlorid $C_{19}H_{12}(OH)N_6Cl_3$ bildet beim Kochen mit Wasser Aurin $C_{19}H_{14}O_3$.

Im Pararosanilin und Paraleukanilin befinden sich die Amidgruppen in allen drei Benzolkernen (in Beziehung zu der Bindungsstelle des Methankohlenstoffs) in der Parastellung. Es folgt dies aus ihrer synthetischen Bildungsweise (aus Paranitrobenzaldehyd) und aus ihren Beziehungen zu den Aurinen und zum Paradioxybenzophenon (S. 792) (s. Ber. **14**, 330). Die gleiche Stellung der Amidgruppen enthält sehr wahrscheinlich auch das gew. Rosanilin; da es mittelst Orthotoluidin erhalten wird, so findet sich in ihm das Methyl zum Methankohlenstoff in der Metastellung. In den Salzen der Rosaniline ist, ähnlich wie im Malachitgrün, die Bindung eines Amidstickstoffs mit dem Methankohlenstoff zu einer chromogenen Atomgruppe anzunehmen (Ber. **12**, 2350).

Triamido-diphenyltolylmethan, Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3 = (NH_2.C_6H_4)_2CH.C_6H_3(CH_3).NH_2$ entsteht durch Reduction von Trinitro-diphenylmetatolylmethan (S. 798), und wird

aus den Fuchsinsalzen durch Erwärmen mit Schwefelammonium oder Zinkstaub und Salzsäure gewonnen. Es wird aus seinen Salzen durch Alkalien als weisser flockiger Niederschlag gefällt, der aus heissem Wasser sich in kleinen Krystallen abscheidet. Mit 3 Aeq. der Säuren bildet es farblose krystallinische Salze. Durch Diazotiren und Ersetzen der Diazogruppen durch Wasserstoff (am besten durch Lösen in conc. Schwefelsäure, Einleiten von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol, s. S. 592) wird das Leukanilin in Diphenylmetatolylmethan verwandelt. Durch Oxydationsmittel wird es in Rosanilin (dessen Salze) übergeführt.

Die Oxydation der Leukaniline zu Rosanilinen erfolgt am leichtesten durch Erhitzen derselben mit conc. Arsensäurelösung oder mit Metalloxyden auf 130—140^0 oder durch Kochen der alkoh. Lösung mit Chloranil. Paraleukanilin und gew. Leukanilin werden auch durch Erhitzen mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Platinblech in die Farbstoffe übergeführt, wodurch letzteres leicht von einigen Isomeren unterschieden werden kann (s. Ann. **194**, 284).

Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$. Die Salze des Rosanilins $C_{20}H_{19}N_3.HX$ (v. S. 801) entstehen durch Oxydation von Leukanilin, und werden in der Technik durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit Ortho- und Paratoluidin gewonnen (s. unten). Aus den Lösungen der Salze wird durch Alkalien die freie Basis (das Carbinol) $C_{20}H_{21}N_3O$ gefällt, die aus Alkohol und heissem Wasser in farblosen Nadeln oder Blättern krystallisirt. Sie röthet sich an der Luft und erleidet beim Erhitzen Zersetzung. Ihre Diazoverbindungen, wie $C_{20}H_{14}(OH)N_6Cl_3$, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Rosanilinsalze und geben beim Kochen mit Wasser Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$. Das freie Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$ ist eine Base, die aus Ammoniaksalzen Ammoniak ausscheidet. Mit 1 und 3 Aeq. der Säuren verbindet sie sich sogleich unter Anhydridbildung (v. S. 800) zu Salzen, wie $C_{20}H_{19}N_3.HCl$ und $C_{20}H_{19}N_3.3HCl$, von denen die letzteren gelbbraun gefärbt und wenig beständig sind, und schon durch Wasser in die beständigen, intensiv gefärbten *einsäurigen* Salze zerlegt werden, welche als Farbstoffe Anwendung finden. Sie sind in Wasser und Alkohol meist leicht löslich, krystallisiren leicht in metallglänzenden, kantharidenartigen Krystallen.

Ihre Lösungen sind carmoisinroth gefärbt und färben thierische Faser (Wolle und Seide) direct violettroth, pflanzliche Faser (Baumwolle) erst mittelst Beizen. Das käufliche sog. **Fuchsin** besteht wesentlich aus dem salzsauren oder essigsauren Salz $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$. Die in Wasser unlöslichen fettsauren Salze, welche durch Lösen der freien Rosanilinbase in Fettsäuren gewonnen werden, finden zum Buntdruck Anwendung.

Durch Reductionsmittel werden alle Rosaniline in die farblosen Leukaniline verwandelt. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder HJ-Säure auf 200° werden die Rosaniline in die sie componirenden Aniline gespalten. Beim Erhitzen mit Wasser auf 270° zerfallen sie in Ammoniak, Dioxybenzophenon und Phenole.

Darstellung. Man gewinnt die Rosanilinsalze in der Technik aus dem Anilinöl (einem Gemenge von Anilin mit Para- und Orthotoluidin) durch Oxydation mit Metallsalzen (wie Zinnchlorid, Quecksilbernitrat) oder vortheilhafter mit Arsensäure. Wendet man hierbei reines Anilin an, so wird kein Farbstoff gebildet. Bei Anwendung von reinem Anilin und Paratoluidin entsteht Pararosanilin:

$$2C_6H_5.NH_2 + \underset{\text{Paratoluidin}}{C_7H_7.NH_2} = \underset{\text{Pararosanilin}}{C_{19}H_{17}N_3} + 3H_2,$$

während aus Anilin, Paratoluidin und Orthotoluidin das gew. Rosanilin gebildet wird (Ber. **13**, 2204, **15**, 2367):

$$C_6H_5.NH_2 + 2C_7H_7.NH_2 = \underset{\text{Rosanilin.}}{C_{20}H_{19}N_3} + 3H_2$$

Die Reaction findet wahrscheinlich in der Weise statt, dass aus dem Paratoluidin zunächst Paraamidobenzaldehyd gebildet wird, welches sich (ähnlich dem Paranitrobenzaldehyd, S. 800) mit zwei Anilinmolecülen zu den Leucobasen condensirt:

$$NH_2.C_6H_4.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = NH_2.C_6H_4.CH(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2O,$$

die weiter zu Rosanilin oxydirt werden.

Bemerkenswerth ist ferner die Bildung von Pararosanilin beim Erhitzen von Anilin mit CCl_4 auf 230°, wobei letzteres das bindende Kohlenstoffatom liefert und die Reaction analog der Bildung von Triphenylmethan aus Benzol und CCl_3H oder CCl_4 (S. 796) erfolgt.

Zur Darstellung von Rosanilin nach dem *Arsensäureverfahren* (Girard u. Medloc) wird Anilinöl, oder besser das richtige Gemenge

von Anilin und Toluidin, mit Arsensäure (3/4 Th.) in conc. Lösung in eisernen Retorten mit Rührwerk auf 180—200° während 7—10 Stunden erhitzt, bis die Masse metallglänzend geworden. Das Product, wesentlich aus arsenigsaurem Rosanilin bestehend, wird mit Wasser ausgelaugt und filtrirt. Die Lösung scheidet beim Erkalten einen violetten Farbstoff ab; nach Zusatz von Kochsalz krystallisirt dann HCl-Rosanilin aus. Die so zunächst erhaltenen Krystalle sind arsenhaltig, können aber durch wiederholtes Umkrystallisiren arsenfrei gewonnen werden.

Nach einem anderen in der Technik angewandten Verfahren (von Coupier) dient als Oxydationsmittel Nitrobenzol oder Nitrotoluol, welches hierbei reducirt wird und zugleich an der Rosanilinbildung theilnimmt:

$$2C_6H_5.NH_2 + C_7H_7.NO_2 = C_{19}H_{17}N_3 + 2H_2O$$
$$2C_7H_7.NH_2 + C_6H_5.NO_2 = C_{20}H_{19}N_3 + 2H_2O.$$

Ein Gemenge von Anilinöl (wovon 2/3 in HCl-Salz verwandelt ist) wird mit 50% Nitrobenzol und 3—4% Eisenfeile auf 180—190° erhitzt.

Die so gewonnenen technischen Farbstoffe sind wesentlich Salze des Rosanilins $C_{20}H_{19}N_3$, und scheinen in geringer Menge auch Salze des Pararosanilins $C_{19}H_{17}N_3$ und der homologen Base $C_{21}H_{21}N_3$ zu enthalten. Das salpetersaure Salz $C_{20}H_{19}N_3.HNO_3$, *Azalaïn* genannt, wurde früher durch Oxydation von Anilinöl mit Quecksilbernitrat dargestellt. Das aus ihm durch Umsetzung mit Kochsalz gewonnene, völlig arsenfreie Fuchsin wurde *Rubin* genannt.

Alkylirte Rosaniline.

In den Rosanilinen kann durch Erhitzen ihrer Salze mit Alkyljodiden oder -chloriden (und den Alkoholen) der Wasserstoff der Amidgruppen durch Alkyle ersetzt werden. Von den zunächst so entstehenden Trialkylverbindungen:

$$C_{20}H_{17}(OH)N_3(CH_3)_3 \quad \text{und} \quad C_{20}H_{17}(OH)N_3(C_2H_5)_3$$

bildet die Methylbase violettrothe, die Aethylbase rein violette Salze (*Hofmann's Violett*, *Dahlia*), die in Wasser schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind.

Durch weitere Methylirung werden höher methylirte Farbstoffe erhalten. Das Hexamethyl-rosanilin hat die Fähigkeit sich mit CH_3J oder CH_3Cl (1 Mol.) zu grünen Farbsalzen zu vereinigen (s. Methylgrün, S. 807). Das pikrinsaure Salz, ein dunkelgrünes Pulver, und das in Wasser

leicht lösliche, krystallinische $ZnCl_2$-Doppelsalz bildeten das *Jodgrün* oder *Nachtgrün* des Handels, sind aber gegenwärtig durch das billigere Methylgrün und Malachitgrün verdrängt.

Phenylirte Rosaniline werden durch Erhitzen von HCl-Rosanilin mit Anilin oder Toluidinen (v. S. 558) oder der freien Base mit Anilin und etwas Benzoësäure gewonnen. Das HCl-Salz des Triphenylrosanilins $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3.HCl$ kam im Handel als *Anilinblau* (Rohblau) vor, als ein bläulichbraunes, kupferglänzendes Krystallpulver, das in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich ist. Um es wasserlöslich zu machen, stellt man Sulfosalze dar, die nach dem Grade der Sulfurirung verschiedene blaue Farbentöne zeigen (*lösliches Blau*). Gegenwärtig ist es durch Diphenylaminblau und andere Farbstoffe verdrängt. Durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin entsteht Diphenylamin.

Pararosanilinderivate. Anstatt zunächst Rosanilin darzustellen und dann zu alkyliren, glaubte man dieselben Verbindungen durch directe Oxydation von alkylirten Anilinen (Dimethylanilin, Diphenylmethylamin) zu gewinnen. Die so entstehenden Farbstoffe sind jedoch, ihrer Bildungsweise entsprechend, Derivate des Pararosanilins $C_{19}H_{17}N_3$. Sie entstehen wahrscheinlich in der Weise, dass eine Methylgruppe abgespalten und zu Formaldehyd oxydirt wird, welcher dann 3 Molecüle der Alkylaniline condensirt.

In reinem Zustande sind folgende Methylderivate bekannt:

Tetramethyl-paraleukanilin $H_2N.C_6H_4.CH\begin{matrix} \diagup C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{matrix}$ entsteht durch Reduction des aus p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin gebildeten p-Nitro-leukomalachitgrüns (S. S. 800) und schmilzt bei 152°. Durch Oxydation bildet es das **Tetramethylviolett** $C_{19}H_{13}(CH_3)_4N_3.HCl$. Die Acetylverbindung des Paraleukanilins giebt durch Oxydation einen grünen Farbstoff (ein Malachitgrün, da eine NH_2-Gruppe durch Acetyl gebunden ist (Ber. **16**, 708).

Pentamethyl-paraleukanilin $C_{19}H_{14}(CH_3)_5N_3$ ist aus dem Reductionsproduct des käuflichen Methylvioletts (einem Gemenge von Penta- und Hexamethylviolett) mittelst der Acetylverbindung erhalten worden. Es schmilzt bei 116° und giebt durch Oxydation **Pentamethylviolett** $C_{19}H_{12}(CH_3)_5N_3.HCl$. Seine Acetylverbindung giebt durch Oxydation einen grünen Farbstoff (Ber. **16**, 2906).

Hexamethylparaleukanilin $C_{19}H_{13}(CH_3)_6N_3$ entsteht in reinem Zu-

stande beim Erhitzen von Orthoameisensäureester $CH(O.C_2H_5)_3$ mit Dimethylanilin (3 Mol.) und $ZnCl_2$, ferner von Tetramethyldiamidobenzophenon (S. 791) mit Dimethylanilin und PCl_3. Aus seinem HCl-Salz abgeschieden, krystallisirt es in silberglänzenden Blättchen und schmilzt bei 173°. Durch Oxydation bildet es **Hexamethylviolett:**

$$C_{19}H_{11}(CH_3)_6N_3.HCl = (CH_3)_2N.C_6H_4.C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2Cl, \end{cases}$$

das eine blaue Nuance besitzt. Seine Carbinolbase $C_{19}H_{12}(OH)N_3(CH_3)_6$ schmilzt, aus Aether krystallisirt, bei 190°.

Alle drei Leukaniline geben mit viel CH_3J und Methylalkohol erhitzt das Jodmethylat $C_{19}H_{13}(CH_3)_6N_3.3CH_3J$, das bei 185° schmilzt und auf 130° erhitzt wieder Hexamethyl-paraleukanilin regenerirt.

Das Hexamethyl-paraleukanilin hat die Fähigkeit 1 Mol. Methylchlorid, -bromid oder -jodid zu addiren, unter Bildung grüner Farbsalze — der Methylgrüne (s. u.).

Das käufliche *Methylviolett* (Pariser Violett), das durch Oxydation von Dimethylanilin (s. o.) mit Kupfersalzen (oder Chloranil) gewonnen wird, ist ein Gemenge der HCl-Salze von Penta- und Hexamethylviolett. Es bildet eine metallgrüne Masse und löst sich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Durch Erhitzen von Methylviolett mit Methylnitrat oder Methylchlorid wird das sog. *Methylgrün* oder *Lichtgrün* gewonnen (s. o.), dessen HCl-Salz $C_{19}H_{11}N_3.HCl.CH_3Cl$ als $ZnCl_2$-Doppelsalz in Form einer goldglänzenden grünen Masse den käuflichen Farbstoff bildet. Durch Erhitzen von Methylviolett mit Benzylchlorid gewinnt man die blauen *Benzylviolette.*

In ähnlicher Weise wie aus Dimethylanilin Methylviolett, wird aus Diphenylanilin, wie $(C_6H_5)_2N.CH_3$ das sog. Diphenylaminblau gewonnen. Als Oxydationsmittel dienen Kupfernitrat, C_2Cl_6 oder Oxalsäure. Um die so gebildeten blauen Farbstoffe wasserlöslich zu machen, verwandelt man sie in Sulfosäuren; oder man stellt zuerst Sulfosäuren der Diphenylamine dar und oxydirt sie dann. Die Natriumsalze der Sulfosäuren bilden die technischen Diphenylaminblaue.

Phenolderivate der Triphenylmethane. Aurine.

Dieselben sind den Amidoderivaten ganz analog constituirt, indem sie an Stelle der Amidogruppen Hydroxyle enthalten.

Sie entstehen in ganz ähnlicher Weise synthetisch durch Condensation von Phenolen (v. S. 796) und können andererseits aus den Amidoverbindungen mittelst der Diazoverbindungen gewonnen werden. Ihre Leukoverbindungen (s. S. 802) werden durch Oxydation in die Carbinole übergeführt, die jedoch nicht beständig sind, sondern sogleich durch Wasseraustritt die gefärbten Anhydride bilden, welche Aurine und Rosolsäuren genannt werden:

$HO.C_6H_4\diagdown C \diagup C_6H_4.OH$ $HO.C_6H_4\diagup\ \ \diagdown H$ Leukaurin	$HO.C_6H_4\diagdown C \diagup C_6H_4\diagdown O$ $HO.C_6H_4\diagup C$ ——— Aurin.
$HO.C_6H_4\diagdown C \diagup C_6H_3(CH_3).OH$ $HO.C_6H_4\diagup\ \ \diagdown H$ Leukorosolsäure	$HO.C_6H_4\diagdown C \diagup C_6H_3(CH_3)\diagdown O$ $HO.C_6H_4\diagup\ \diagdown$ ———— $\diagup$ Rosolsäure

Dioxy-triphenylmethan $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$, Leukobenzaurin, entsteht aus Diamidotriphenylmethan (S. 798) mittelst salpetriger Säure und aus Benzaurin durch Reduction mit Zink und Salzsäure. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 161°. Durch Oxydation bildet es Benzaurin.

Dioxy-triphenylcarbinol $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.OH)_2$ ist nur als Anhydrid $C_{19}H_{14}O_2$, Benzaurin genannt, beständig. Letzteres entsteht auch durch Condensation von Benzotrichlorid mit Phenol (ähnlich der Bildung des Malachitgrüns):

$$C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.OH = C_{19}H_{14}O_2 + 3HCl;$$

ferner aus Oxybenzophenonchlorid (aus Oxybenzophenon, S. 792, mit PCl_3) und Phenol:

$$C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.OH + C_6H_5.OH = C_{19}H_{14}O_2 + 2HCl.$$

Es bildet eine metallglänzende rothe Masse und löst sich in Alkohol und Aether mit gelber, in Alkalien mit rother Farbe. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfällt es in Benzol und Dioxybenzophenon, welches weiter in Paraoxybenzoësäure und Phenol gespalten wird (s. S. 792).

Trioxy-triphenyl-methan $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4.OH)_3$, **Leukaurin**, entsteht aus seinem Carbinolanhydride, dem Aurin, durch Reduction mit Zinkstaub. Es löst sich in Alkohol und Essigsäure und krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich an der Luft färben. Die Lösung in Alkalien wird durch Oxydationsmittel tief roth gefärbt. Sein Carbinolanhydrid, das

Aurin $C_{19}H_{14}O_3$, entsteht aus Pararosanilin beim Kochen der HCl-Diazoverbindung mit Wasser, indem das zunächst entstehende Carbinol sogleich Wasser abspaltet (Ann. **194**, 301):

$$\begin{matrix} ClN_2.C_6H_4\diagdown & \diagup C_6H_4.N_2Cl \\ ClN_2.C_6H_4\diagup & C\diagdown OH \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} HO.C_6H_4\diagdown & \diagup C_6H_4\diagdown \\ HO.C_6H_4\diagup & C \text{———} O; \end{matrix}$$

Diazochlorid Aurin

ferner, ähnlich der Bildung des Benzaurins, durch Condensation von Dioxybenzophenonchlorid (aus Dioxybenzophenon, S. 792) mit Phenol:

$$CCl_2(C_6H_4.OH)_2 + C_6H_5.OH = C_{19}H_{14}O_3 + 2HCl$$

und durch Condensation von Phenol mit Ameisensäure beim Erhitzen mit Zinkchlorid. Man gewinnt es durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure, wobei das bindende C-Atom der Oxalsäure entstammt.

Die Darstellung des Aurins oder gelben Corallins geschieht in der Technik nach dem Verfahren von Kolbe und Schmitt (1861) durch Erhitzen von Phenol (1 Th.) und wasserfreier Oxalsäure ($^2/_3$ Th.) mit Schwefelsäure ($^1/_2$ Th.) auf 130—150°, bis die Gasentwickelung nachgelassen (Ann. **202**, 185). Beim Ausziehen mit Wasser hinterbleibt eine harzige, metallgrüne Masse, die ein gelbes Pulver giebt. Sie enthält ausser Aurin verschiedene andere sehr ähnliche Substanzen, von denen ersteres mittelst schwefliger Säure (Ann. **194**, 123), oder durch Fällen als Aurinammoniak beim Einleiten von NH_3 in die alkoholische Lösung getrennt werden kann (Ann. **196**, 177).

Das Aurin löst sich in Salzsäure, Essigsäure und Alkohol, krystallisirt in mattrothen Nadeln oder metallglänzenden Prismen, schmilzt über 220° und bildet Phenol. Aus der fuchsinrothen Lösung in Alkalien wird es durch Säuren wieder gefällt. Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung scheidet sich das Ammoniumsalz $C_{19}H_{11}(NH_4)O_3$ in dunkelrothen, stahlblauglänzenden Nadeln aus, die an der Luft das Ammoniak wieder abgeben. Ebenso sind die Alkalisalze wenig beständig; dagegen bildet das Aurin mit Säuren stabile, gut krystallisirende Verbindungen. Aehnlich giebt es mit den primären Alkalisulfiten krystallinische farblose Verbindungen, wie $C_{19}H_{14}O_3.KHSO_3$. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure wird es zu Leukaurin $C_{18}H_{16}O_9$ reducirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° zerfällt es in Dioxybenzophenon und Phenol:

$$C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = CO(C_6H_4.OH)_2 + C_6H_5.OH.$$

Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° wird das Aurin in Pararosanilin umgewandelt; als Zwischenprodukt (mit 1 oder 2 Amidgruppen) entsteht sog. *Päonin* (rothes Coral-

lin). Ebenso entsteht mit Anilin Triphenylrosanilin und als Zwischenprodukt das *Azulin*.

Ganz analog constituirt wie Leukaurin und Aurin und in ihrem Verhalten ganz ähnlich sind **Leukorosolsäure** $C_{20}H_{18}O_3$ = $(HO.C_6H_4)_2CH.C_6H_3(CH_3).OH$, Trioxydiphenyltolylmethan, und **Rosolsäure** $C_{20}H_{16}O_3$, welche dem Leukanilin und Rosanilin entsprechen. Man gewinnt die Rosolsäure, ähnlich dem Aurin, aus Rosanilin durch Kochen des Diazochlorides mit Wasser, ferner durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol $C_6H_4(CH_3)$. OH mit Arsensäure und Schwefelsäure, wobei der bindende Methankohlenstoff der Methylgruppe entstammt. Durch Erwärmen mit Alkohol und Zinkstaub wird die Rosolsäure zu Leukorosolsäure reducirt.

Eine zur Reihe der Aurine gehörende Substanz ist das zuerst durch Oxydation der hochsiedenden Fractionen des Buchholztheers erhaltene sog. Pittakal. Dasselbe stellt die dunkelblau gefärbten Salze der im freien Zustande orangegelben Eupittonsäure (Eupitton) dar. Man gewinnt dieselbe synthetisch, analog der Bildung der Rosolsäure, durch Oxydation eines Gemenges der Dimethylaether von Pyrogallussäure und Methylpyrogallussäure (S. 648):

$$2\ C_6H_3\begin{cases}(O.CH_3)_2\\OH\end{cases} + C_6H_2(CH_3)\begin{cases}(O.CH_3)_2\\OH\end{cases} = C_{25}H_{26}O_9 + 3H_2.$$

Das Eupitton ist daher ein Aurin, in welchem 6 Methoxylgruppen eingefügt sind (vgl. Ber. **12**, 1371):

$$C_{25}H_{26}O_9 = C_{19}H_8(O.CH_3)_6O_3.$$

Das Eupitton bildet orangegelbe Krystalle, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. In verdünnten Alkalien löst es sich mit tief blauer Farbe zu Salzen, die durch überschüssiges Alkali gefällt werden. Beim Erhitzen mit Ammoniak bildet es, ähnlich wie Aurin, indem die Hydroxyle durch Amidgruppen ersetzt werden, einen Rosanilin-ähnlichen Körper, der als hexamethoxylirtes Rosanilin zu betrachten ist.

Carboxylderivate der Triphenylmethane. Phtalide.

Von den zahlreichen möglichen Carboxylverbindungen der Triphenylmethane (ihrer Amido- und Phenolderivate) ist eine Gruppe von Körpern von besonderem Interesse, welche in einem Benzolkern ein Carboxyl in der Orthostellung (in Beziehung zum bindenden Methankohlenstoff) enthalten *).

*) Eine ausführliche Zusammenfassung dieser Körpergruppe s. A. Baeyer, Ann. **202**, 36, **212**, 347.

Durch Oxydation entstehen aus ihnen Carbinolsäuren, die jedoch (wie alle γ-Oxysäuren) nicht beständig sind, sondern sogleich unter Austritt von Wasser in ihre Anhydride (Lactone) übergehen:

$$(C_6H_5)_2C\begin{matrix}\diagup C_6H_4.CO_2H \\ \diagdown H\end{matrix} \qquad (C_6H_5)_2C\begin{matrix}\diagup C_6H_4.CO_2H \\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad (C_6H_5)_2C\begin{matrix}\diagup C_6H_4\diagdown \\ \diagdown\ O\ \diagup\end{matrix}CO$$

Orthocarbonsäure Carbinolcarbonsäure Anhydrid.

Diese Anhydride stehen zu den Carbinolcarbonsäuren in ganz ähnlicher Beziehung wie das sog. Phtalid zur nicht beständigen Orthooxymethylbenzoësäure (v. S. 716). Man betrachtet daher die hierher gehörenden Verbindungen zweckmässig als Derivate des Phtalids, entstanden durch Ersetzung des Wasserstoffs der CH_2-Gruppe durch Phenyle (Oxy- und Amidophenyle):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(C_6H_5)_2\diagdown \\ \diagdown\ CO\ \diagup\end{matrix}O \qquad C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(C_6H_4.OH)_2\diagdown \\ \diagdown\ CO\ \diagup\end{matrix}O \qquad C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(C_6H_4.NH_2)_2\diagdown \\ \diagdown\ CO\ \diagup\end{matrix}O$$

Diphenylphtalid Phtalophenon Dioxydiphenylphtalid Dioxyphtalophenon Diamidodiphenylphtalid Diamidophtalophenon.

Gleich dem Phtalid werden sie durch Reduction (unter Aufnahme von 2 H-Atomen) in die Orthocarbonsäuren übergeführt, und können in ganz analoger Weise wie Phtalid aus Phtalsäure gewonnen werden, daher auch ihre Benennungen. Sie entstehen durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen beim Erhitzen mit Schwefelsäure (s. S. 813), und von Phtalylchlorid (oder Phtalsäureanhydrid) mit Benzolen bei Einwirkung von $AlCl_3$:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CCl_2\diagdown \\ \diagdown\ CO\ \diagup\end{matrix}O + 2C_6H_6 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(C_6H_5)_2\diagdown \\ \diagdown\ CO\ \diagup\end{matrix}O + 2HCl$$

Bei Anwendung von Phtalsäureanhydrid entsteht zunächst Orthobenzoylbenzoësäure (S. 794). Lässt man auf letztere (besser ihre Acetylverbindung) weiter Benzol und $AlCl_3$ einwirken, so entsteht Phtalophenon (Ber. 14, 1865):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.C_6H_5 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(C_6H_5)_2\diagdown \\ \diagdown\ CO\ \diagup\end{matrix}O + H_2O.$$

In gleicher Weise reagirt Benzoylbenzoësäure auch mit Phenolen (beim Erhitzen auf 200°) und können so Phtalophenole mit einem Benzol- und einem Phenolrest gewonnen werden (Ber. 14, 1859).

Phtalophenon $C_{20}H_{14}O_2$ (Diphenylphtalid), das Anhydrid der Triphenylcarbinol-orthocarbonsäure, wird aus Phtalyl-

chlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid (Ann. **202**, 50) oder mit Quecksilberdiphenyl (Ber. **17**, 387) erhalten und krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei 115° schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien löst es sich zu Salzen der Triphenylcarbinol-orthocarbonsäure, welche durch Säuren wieder als Anhydrid (Phtalophenon) ausgeschieden wird.

Kocht man die alkalische Lösung der Carbinolsäure mit Zinkstaub, so wird sie zu **Triphenylmethancarbonsäure** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CO_2H$ reducirt, welche bei 156° schmilzt und durch Abspaltung von CO_2 Triphenylmethan bildet.

In Salpetersäure löst sich Phtalophenon zu einem Dinitroproduct, dessen Diamidoderivat durch salpetrige Säure in Dioxyphtalophenon (Phenolphtaleïn) übergeführt wird.

Sehr bemerkenswerth ist die Fähigkeit der Triphenylmethancarbonsäure durch Austritt von Wasser (beim Mengen mit Schwefelsäure) Phenylanthranol, ein Derivat des Anthracens, zu bilden:

$$C_6H_5 - CH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 - CO.OH \end{cases} = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ | \\ C(OH) \end{matrix} \right\rangle C_6H_4 + H_2O.$$

In gleicher Weise verhalten sich die Derivate der Triphenylmethancarbonsäure (die sog. Phtaline, S. 814); die so entstehenden Anthracenderivate werden Phtalidine genannt (s. diese).

In gleicher Weise wie Phtalophenon aus Orthobenzoylbenzoësäure mit Benzol gebildet wird, entsteht mit Phenol das **Oxyphtalophenon** $C_{20}H_{13}(OH)O_2$, Benzolphenolphtalid, das bei 155° schmilzt. Es bildet den Uebergang zu den zwei Phenolreste enthaltenden Phtaleïnen. Es löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe, welche beim Erwärmen verschwindet, indem durch Sprengung der Anhydridgruppe das Salz der Carbinolsäure gebildet wird, welche durch Reduction mit Zinkstaub **Oxytriphenylmethancarbonsäure** $C_6H_5.CH\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.CO_2H \end{cases}$ giebt. Letztere, ein Phtalin (S. 814) wird durch conc. Schwefelsäure unter Abspaltung von Wasser in ihr Phtalidin (ein Anthracenderivat) übergeführt (s. o.). Durch Schwefelsäure wird Oxyphtalophenon bei 100° wieder in Phenol und Orthobenzoylbenzoësäure gespalten; beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und Oxybenzophenon (S. 792).

Von besonderer Bedeutung sind die Derivate des Phtalids mit 2 Phenolresten, welche **Phtaleïne** genannt werden und vielfach technisch werthvolle Farbstoffe darstellen. Dieselben wurden 1871 von A. Baeyer entdeckt und entstehen durch

Condensation von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit Phenolen (2 Mol.) beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder besser mit Zinnchlorid auf 120⁰ (oder mit Oxalsäure, S. 796):

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}O + \underset{\text{Phenol}}{2C_6H_5.OH} = \underset{\text{Phenolphtaleïn}}{C_6H_4{<}{C{<}{C_6H_4.OH \atop C_6H_4.OH} \atop CO.O}{>}} + H_2O$$

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}O + \underset{\text{Resorcin}}{2C_6H_4(OH)_2} = \underset{\text{Resorcinphtaleïn.}}{C_6H_4{<}{C{<}{C_6H_3(OH){>} \atop C_6H_3(OH){>}}O \atop CO.O}{>}} + 2H_2O$$

Die mit zwei- und mehrwerthigen Phenolen gebildeten Phtaleïne sind alle Anhydride, entstanden durch Austritt von Wasser aus zwei Phenol-hydroxylen (Ann. **212**, 347).

Die Reaction verläuft in derselben Weise wie beim Phtalophenon (S. 811); man kann annehmen, dass zunächst eine Oxybenzoylbenzoësäure gebildet wird, welche dann mit einem zweiten Molecül des Phenols reagirt. Erhitzt man dagegen Phtalsäureanhydrid mit nur 1 Mol. des Phenols und Schwefelsäure auf 150⁰, so werden Anthrachinonderivate gebildet:

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}O + C_6H_5.OH = \underset{\text{Oxyanthrachinon.}}{C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3.OH} + H_2O$$

Die freien Phtaleïne sind meist farblose, krystallinische Körper. Sie lösen sich in Alkalien mit intensiven Färbungen und werden aus der Lösung durch Säuren (auch CO_2) wieder abgeschieden. Durch Zusatz von concentrirter Alkalilauge verschwinden die Färbungen, indem durch Sprengung der Anhydridgruppe Salze der farblosen Carbinolsäuren (S. 811) gebildet werden; beim Verdünnen mit Wasser erscheinen die Färbungen wieder. Die mit Resorcin und Phtalsäureanhydrid (oder Anhydriden mehrbasischer Fettsäuren, s. S. 815) gebildeten Phtaleïne zeigen in ihren Lösungen eine intensive Fluorescenz und werden daher Fluoresceïne genannt.

Es scheint, dass in ihnen das bindende C-Atom (der Phtalsäure) zu den beiden Hydroxylen des Resorcins sich in der Metastellung befindet, weshalb nur solche Metadioxybenzole Fluoresceïne bilden, in welchen die Metastelle frei ist (Ber. **15**, 1375).

Durch Reduction der Phtaleïne in alkalischer Lösung

mit Zinkstaub entstehen die nicht färbenden Carbonsäuren (S. 811) — die **Phtaline**:

$$C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_4.OH)_2\\CO\end{cases}\!\!>O + H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH(C_6H_4.OH)_2\\CO.OH\end{cases}$$

Phtaleïn Phtalin.

Man kann die Phtaleïne den Aurinen und die Phtaline den Leukaurinen (S. 808) vergleichen; an Stelle eines Hydroxyls der letzteren enthalten die Phtaline ein Carboxyl. Das Hydroxyl findet sich indessen in den Leukaurinen in der Parastellung, während die Phtaline und Phtaleïne die CO-Gruppe (ihrer Bildungsweise entsprechend) in der Orthostellung enthalten.

Die Phtaline lösen sich in Alkalien farblos auf, oxydiren sich aber leicht in alkalischer Lösung (schon an der Luft, rascher durch MnO_2 oder Chamäleon) wieder zu den Phtaleïnen. Sehr bemerkenswerth ist die Umwandlung der Phtaline beim Mengen mit Schwefelsäure in die sog. **Phtalidine** (S. 812), welche durch Oxydation in die **Phtalideïne** (Oxanthranolderivate) übergeführt werden (s. Anthranol).

Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$, Dioxyphtalophenon, entsteht auch aus Phtalophenon durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Diamidoverbindung (S. 812). Man gewinnt es durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (3 Th.) mit Phenol (4 Th.) und Zinnchlorid (5 Th.) oder mit Schwefelsäure auf 115—120° während etwa 8 Stunden; das Product wird mit Wasser ausgekocht, in Natronlauge gelöst und durch Essigsäure gefällt (Ann. **202**, 68). Es bildet ein gelbliches Pulver, das aus Alkohol in farblosen Krusten krystallisirt und gegen 250° schmilzt. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe (s. oben). Es dient als Indicator in der Alkalimetrie, namentlich zur Bestimmung von CO_2 mittelst Baryt (Ber. **17**, 1017, 1097).

Mit Essigsäureanhydrid bildet es ein Diacetylderivat, das bei 143° schmilzt; mit Brom entsteht ein Tetrabromid $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfällt es in Benzoësäure und Dioxybenzophenon (S. 792). Beim Kochen mit Alkalilauge und Zinkstaub wird das Phtaleïn in **Phenolphtalin** $C_{20}H_{16}O_4$ übergeführt, das aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, die bei 225° schmelzen. In Alkalien löst es sich ohne Färbung auf; die Lösung oxydirt sich schon an der Luft, schneller durch Ferridcyankalium oder Kaliumpermanganat wieder zu Phenolphtaleïn.

Resorcinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_5 + H_2O$, **Fluoresceïn** wird durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (5 Th.) mit Resorcin (7 Th.) auf 200° gewonnen. Aus seinen Salzen gefällt, bildet es ein gelbrothes, aus Alkohol krystallisirt ($C_{20}H_{12}O_5$) ein dunkelrothes Pulver, das sich gegen 290° zersetzt. In Alkohol löst es sich in gelb-

rother Farbe und grüner Fluorescenz. Die conc. Lösung in Alkalien ist dunkelroth, wird beim Verdünnen allmählich gelb und zeigt dann prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz. Beim Schmelzen mit Aetznatron zerfällt es in Resorcin und Monoresorcinphtaleïn, welches weiter in Phtalsäure (Benzoësäure) und Resorcin gespalten wird. Das durch Reduction mittelst Zinkstaub entstehende **Resorcinphtalin, Fluorescin,** $C_{20}H_{14}O_5$ bildet eine farblose, amorphe Substanz, die sich in alkalischer Lösung an der Luft wieder zu Fluoresceïn oxydirt.

Lässt man auf in Eisessig suspendirtes Fluoresceïn Brom einwirken, so entstehen Substitutionsproducte, von denen das **Tetrabromfluoresceïn** $C_{20}H_8Br_4O_5$ den technisch wichtigen Farbstoff **Eosin** darstellt. Gefällt bildet es einen gelbrothen Niederschlag, aus Alkohol krystallisirt, rothe Krystalle. Das Kaliumsalz $C_{20}H_6K_2Br_4O_5$, mit 6 und 5 Mol. Wasser, ein rothbraunes Pulver mit glänzenden Blättchen, bildet das wasserlösliche *Eosin* des Handels, das Wolle und Seide schön rosa färbt (ähnlich der Cochenille). Ein Benzylderivat des Fluoresceïns bildet als Natriumsalz das technische *Chrysolin*, welches Seide und Wolle direct Curcuma-ähnlich färbt.

Pyrocatechin bildet bei gelindem Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure ein Phtaleïn, das sich in Kalilauge mit blauer Farbe löst und ähnlich dem Blauholz färbt. Das Hydrochinonphtaleïn löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

Pyrogallolphtaleïn, Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (v. Ann. **209**, 249) entsteht durch Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid auf 200°. Es löst sich in Alkohol mit dunkelrother, in Alkalien mit schön blauer Farbe. Durch Zinkstaub wird es zu Hydrogalleïn $C_{20}H_{12}O_7$ und dann zu Gallin $C_{20}H_{14}O_7$ reducirt, das dem Phenolphtalin entspricht. Durch Schwefelsäure wird es gleich allen Phtalinen (S. 814) in die Anthracenderivate Coerulin $C_{20}H_{12}O_6$ und Coeruleïn $C_{20}H_8O_6$ übergeführt. Letzteres löst sich in Alkalien mit grüner Farbe und findet als grüner Farbstoff Anwendung.

Wie mit Phenolen reagirt Phtalsäureanhydrid auch mit Dimethylanilin unter Bildung von **Dimethylanilinphtaleïn** $C_{24}H_{24}N_2O_2$. Mit Phtalylchlorid entsteht zugleich ein isomerer Körper, das sog. *Phtalgrün*, welches wahrscheinlich ein Phtalidin darstellt und vom Anthracen derivirt (Ann. **206**, 212).

Andererseits vermögen die Phenole, wie mit Phtalsäureanhydrid, so auch mit Anhydriden zweibasischer Fettsäuren (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Maleïnsäure), ferner mit Weinsäure, Citronensäure etc (Ber. **15**, 883) analoge Phtaleïne und Phtaline zu bilden. Das aus Bernsteinsäure und Resorcin entstehende **Succinylfluoresceïn** $C_{16}H_{12}O_5$ giebt mit Bromwasser ein Tetrabromderivat $C_{16}H_8Br_4O_5$, das dem Eosin sehr ähnlich ist.

3) Derivate mit durch zwei oder mehr C-Atomen verbundenen Benzolkernen (vgl. S. 778).

1) Dibenzylgruppe.

$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH$	$C_6H_5.C$
$\vert$	$\Vert$	$\vert\vert\vert$
$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH$	$C_6H_5.C$
Dibenzyl	Toluylen	Tolan

$C_6H_5.CH.OH$	$C_6H_5.CH.OH$	$C_6H_5.CO$	$C_6H_5.CH_2$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$C_6H_5.CH.OH$	$C_6H_5.CO$	$C_6H_5.CO$	$C_6H_5.CO$
Toluylenglycol Hydrobenzoïn	Benzoïn	Benzil	Desoxybenzoïn.

Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ entsteht durch Einwirkung von Natrium oder (Kupfer) auf Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ oder von $AlCl_3$ auf Benzol und Aethylenchlorid; ferner durch Erhitzen von Stilben und Tolan, von Benzoïn und Desoxybenzoïn mit HJ-Säure. Krystallisirt in grossen Prismen, die bei 52^0 schmelzen; siedet bei 284^0. Auf 500^0 erhitzt bildet es Stilben und Toluol. Durch Chromsäure und Kaliumpermanganat wird es direct zu Benzoësäure oxydirt. Durch Nitrirung giebt es zwei Dinitroproducte, das eine bei 166^0 (dipara), das andere bei 74^0 schmelzend.

Stilben, Toluylen $C_{14}H_{12} = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$, symmetr. Diphenylaethylen, entsteht auf sehr verschiedene Weise, so durch Destillation von Benzylsulfid und Benzyldisulfid, durch Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl oder Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$, beim Leiten von Dibenzyl- oder Toluoldampf über erhitztes Bleioxyd, beim Erhitzen von Diphenylmonochloraethan für sich (s. S. 793) oder von Diphenyltrichloraethan mit Zinkstaub. Es krystallisirt in grossen monoklinen Blättern oder Prismen, löst sich leicht in heissem Alkohol, schmilzt bei 120^0 und destillirt bei 306^0. Mit HJ-Säure erhitzt bildet es Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. Durch Chromsäuremischung wird es zu Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt.

Mit Brom verbindet sich Stilben zu **Stilbendibromid** $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$, Dibromdibenzyl, das auch aus Dibenzyl durch Einwirkung von Brom und aus den beiden Hydrobenzoïnen mittelst PBr_5 erhalten wird. Seideglänzende Nadeln, die bei 237^0 schmelzen. Wird durch alkoh. Kali in **Bromstilben** $(C_6H_5)_2C_2HBr$ (bei 25^0 schmelzend) und dann in Tolan übergeführt.

Mit Chlor verbindet sich Stilben (in Chloroform-lösung) zu **α-Stilbenchlorid** $(C_6H_5)_2C_2H_2Cl_2$, das auch aus Hydro- und Isohydrobenzoïn mit PCl_5 erhalten wird und bei 192° schmilzt. Aus Hydrobenzoïn entsteht zugleich das **β-Stilbenchlorid**, das bei 93° schmilzt und nach dem Erhitzen auf 200° beim Krystallisiren die α-Verbindung giebt (v. Ann. **198**, 131).

Tolan $C_{14}H_{10} = C_6H_5.C{\equiv}C.C_6H_5$, Diphenylacetylen, entsteht aus Stilbenbromid beim Kochen mit alkoh. Kali. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und bildet grosse Krystalle, die bei 60° schmelzen. Durch Chromsäuremischung wird es zu Benzoësäure oxydirt.

Beim Einleiten von Chlor in Tolan (in Chloroform gelöst) entstehen 2 **Tolandichloride** $C_{14}H_{10}Cl_2$, die auch durch Reduction von Tolantetrachlorid mit Eisen und Essigsäure erhalten werden (Ber. **17**, 1165); α- schmilzt bei 143°, β- bei 63°. Mit Brom bildet Tolan 2 **Tolandibromide** $C_{14}H_{10}Br_2$, α- bei 208°, β- bei 64° schmelzend. Beide regeneriren mit alkoh. Kali Tolan.

Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ entsteht aus Chlorobenzil (S. 819) mit PCl_5, beim Chloriren von Toluol (neben $C_6H_5.CCl_3$) und durch Erhitzen von $C_6H_5.CCl_3$ mit Kupfer. Es bildet glänzende Krystalle, die bei 100° porcellanartig werden und bei 163° schmelzen. Mit Schwefelsäure auf 165° oder Eisessig auf 200° erhitzt, bildet es Benzil.

Hydrobenzoïne $C_{14}H_{10}O_2$, Toluylenglycole. Durch Einwirkung von Zink und alkoh. Salzsäure auf Bittermandelöl, oder von Natriumamalgam auf die alkoh. Lösung von Bittermandelöl entstehen zwei isomere Körper: Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn. Beide entstehen auch aus Stilbenbromid oder -chlorid, wenn man letztere mit essigsaurem oder benzoësaurem Silber in die Ester überführt und dann mit alkoholischem Ammoniak verseift. Mit essigsaurem Kali entsteht fast ausschliesslich Isohydrobenzoïn; dagegen wird mit oxalsaurem Silber ausschliesslich Hydrobenzoïn gebildet. Das Hydrobenzoïn entsteht vorherrschend (neben wenig Isohydrobenzoïn) auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzil.

Durch Einwirkung von PBr_5 entsteht aus beiden ein und dasselbe Stilbenbromid (bei 237° schmelzend); mit PCl_5 geben beide α-Stilbenchlorid (aus Hydrobenzoïn entsteht zugleich auch das β-Chlorid). Durch Chromsäuremischung werden beide zu Bittermandelöl und Benzoësäure, durch Salpetersäure aber zu

Benzoïn und Benzil oxydirt. Alle diese Reactionen sprechen dafür, dass die beiden Hydrobenzoïne nur physikalisch isomer sind (v. Ann. **198**, 191). Die Existenz von zwei verschiedenen Acetylestern und die Analogie mit den zwei Dibenzyldicarbonsäuren (S. 821) lassen es indessen möglich erscheinen, dass sie chemisch verschieden constituirt sind, nach den Formeln:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.OH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.C(OH)_2 \end{array}.$$

Das *Hydrobenzoïn* ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, krystallisirt in grossen glänzenden rhombischen Tafeln, schmilzt bei 134° und sublimirt unzersetzt. Sein Diacetylester $C_{14}H_{12}(O.C_2H_3O)_2$ entsteht auch aus Benzaldehyd und Acetylchlorid mit Zinkstaub, bildet grosse Prismen und schmilzt bei 134°.

Das *Isohydrobenzoïn* ist in Wasser leichter löslich als das Hydrobenzoïn. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden vierseitigen Prismen, die Krystallwasser enthalten und an der Luft rasch verwittern. Aus Alkohol krystallisirt es wasserfrei und schmilzt bei 119,5°. Sein Diacetylester ist dimorph und krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 118°, oder in rhombischen Prismen, die bei 106° schmelzen.

Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$, ein Ketonalkohol, entsteht durch Oxydation von Hydro- und Isohydrobenzoïn mit conc. Salpetersäure und durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzaldehyd in alkoh. Lösung:

$$2C_6H_5.CHO = \begin{array}{l} C_6H_5.CH.OH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CO \end{array}.$$

Letztere Reaction zeigen alle aromatischen Aldehyde, wie auch das Furfurol (S. 510). Sie ist analog der Condensation der Ketone zu den Pinakonen (S. 199) und der Umwandlung der Aldehyde in Alkohole und Säuren durch alkoh. Kali. Die so entstehenden Körper, welche als Benzoïne bezeichnet werden, haben die Fähigkeit die Fehling'sche Kupferlösung schon bei gew. Temperatur zu reduciren, wobei sie zu Benzilen (Diketonen) oxydirt werden. Die gleiche Reductionsfähigkeit zeigen alle andern Ketonalkohole mit der Gruppe — $CO.CH_2.OH$, welche indessen zu Oxysäuren oxydirt werden (v. S. 267 u. 660).

Das Benzoïn ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether schwer löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt bei 134°. Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Hydrobenzoïn. Mit Chromsäuremischung oxydirt zerfällt es in Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen Hydrobenzoïn und Benzil (neben Benzilsäure):

$$2\,\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.CH.OH \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$$

Benzoïn — Hydrobenzoïn — Benzil.

Dem Benzoïn sehr ähnlich sind Anisoïn aus Anisaldehyd und Cuminoïn aus Cuminaldehyd, welche ganz analoge Derivate (Desoxybenzoïne, Benzile und Benzilsäuren) bilden (Ber. **14**, 323).

Desoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$, Phenylbenzylketon, entsteht: durch Reduction von Benzoïn oder Chlorobenzil $C_6H_5.CO.CCl_2.C_6H_5$ mit Zink und Salzsäure; durch Erhitzen von Monobromtoluylen mit Wasser auf 180—190°; durch Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und phenylessigsaurem Kalk:

$$C_6H_5.CO.OH + C_6H_5.CH_2.CO.OH = \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!> + CO_2 + H_2O;$$

ferner durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Alphatoluylsäurechlorid $C_6H_5.CH_2.CO.Cl$ mit Benzol.

In gleicher Weise entsteht mit Toluol das homologe Tolylbenzylketon. Das Phenylbenzylketon krystallisirt aus Alkohol in grossen Tafeln, schmilzt bei 55° und sublimirt unzersetzt. Mit HJ-Säure erhitzt bildet es Dibenzyl. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihm Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O = C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$, das bei 62° schmilzt und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Toluylen und Wasser zerfällt; durch Salpetersäure wird es wieder zu Desoxybenzoïn oxydirt.

Benzil $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ **Dibenzoyl**, ein Diketon, entsteht durch Oxydation von Benzoïn mit Salpetersäure oder Chlor; durch Erhitzen von Toluylenbromid mit Wasser und Silberoxyd (neben Toluylen). In Wasser ist es unlöslich, aus Alkohol und Aether krystallisirt es in grossen sechsseitigen Prismen, schmilzt bei 90° und siedet bei 347°. Durch Chromsäuremischung wird es zu Benzoësäure oxydirt, durch nascirenden Wasserstoff zu Benzoïn reducirt. Mit Hydroxylamin bildet es das Acetoxim $C_6H_5.C(N.OH).CO.C_6H_5$, das bei 131° schmilzt. Mit HCl-Hydroxylamin entstehen zwei Diphenylglyoxime $C_6H_5.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_5$ (v. S. 352), α- bei 237°, β- bei 206° schmelzend (Ber. **16**, 2177).

Beim Stehen mit Alkoholen und etwas CNK erleidet Benzil eine Spaltung in Benzoësäureester und Benzaldehyd, welcher weiter in Benzoësäure übergeht. In analoger Weise verhält sich Furil nicht aber Isatin (Ber. **16**, 658). Mit PCl_5 erwärmt bildet Benzil das sog. **Chlorobenzil** $C_6H_5.CO.CCl_2.C_6H_5$, das bei 61° schmilzt. Ueber die Einwirkung von NH_3 auf Benzil s. Ber. **16**, 690.

Ein isomeres Benzil **Isobenzil** $C_{14}H_{10}O_2$ entsteht aus Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$ in alkoh. Lösung mit NaHg und schmilzt bei 156° (Ber. **16**, 996).

Erhitzt man Benzil mit alkoholischem Kali oder mit Wasser über 100⁰, so geht es in Benzilsäure (S. 793) über:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.\dot{C}O \end{matrix} + H_2O \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H.$$

Es findet hierbei eine ähnliche Umlagerung statt, wie bei der Bildung der Pinakoline aus den Pinakonen (s. unten).

Ganz analog dem Benzil verhalten sich Anisil $(CH_3.O.C_6H_4)_2C_2O_2$ aus Anisoïn, und Cuminil $(C_3H_7.C_6H_4)_2C_2O_2$ aus Cuminoïn (s. S. 819); durch Kochen oder Schmelzen mit Aetzkali bilden sie Anisilsäure $(CH_3.O.C_6H_4)_2C(OH).CO_2H$ und Cuminilsäure $(C_3H_7.C_6H_4)_2C(OH).CO_2H$.

Pinakone und Pinakoline.

Aehnlich wie die Ketone der Fettreihe (v. S. 330) bilden die Benzoketone mit nascirendem Wasserstoff, neben secundären Alkoholen, durch Condensation zweier Molecüle auch zweiwerthige Alkohole (Glycole), welche Pinakone genannt werden. So entstehen aus Benzophenon: Benzhydrol (S. 791) und Benzpinakon:

$$\underset{\text{Benzophenon}}{(C_6H_5)_2CO} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Benzhydrol}}{(C_6H_5)_2CH.OH} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Benzpinakon.}}{\begin{matrix} (C_6H_5)_2C.OH \\ | \\ (C_6H_5)_2C.OH \end{matrix}}$$

Diese Pinakone vermögen, ganz wie die Pinakone der Fettreihe, leicht Wasser abzuspalten (beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure, oder bei der Einwirkung aller Reagentien, die sonst auf das Hydroxyl einwirken — wie Acetylchlorid, HJ-Säure und PCl_5) und durch Atomumlagerung in Pinakolinketone überzugehen:

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2.C.OH \\ (C_6H_5)_2.\dot{C}.OH \end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Benzpinakolin.}}{(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5} + H_2O$$

Eine ähnliche Atomumwandlung findet statt bei der Umwandlung von Benzil in Benzilsäure (s. oben), von Phenanthrenchinon in Diphenylenglycolsäure (S. 785). Man kann daher den Begriff der Pinakonkörper weiter auf alle zwei benachbarte OH-Gruppen enthaltenden Alkohole ausdehnen (vgl. Ann. **198**, 144)

Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2$, aus Benzophenon durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure entstehend (Ber. **14**, 1402), krystallisirt aus Alkohol in glänzenden kleinen Prismen, die bei 185⁰ schmelzen, unter Spaltung in Benzophenon und Benzhydrol. Die gleiche Spaltung erleidet es beim Kochen mit alkoh. Kali.

Beim Erhitzen von Benzpinakon mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf 200⁰, bei der Einwirkung von Methylchlorid auf Benzpinakon oder von Zinkstaub und Acetylchlorid auf Benzophenon entstehen zwei **Benzpinacoline** $C_{26}H_{20}O$, α- bei 205⁰ und β- bei 179⁰ schmelzend (Ber. **17**, 912). Mit alkoh. Kali

gekocht zerfallen beide in Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ und Benzoësäure.

Carboxylderivate:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.CH.CO_2H & C_6H_5.C.CO_2H & C_6H_5.CH \\ | & \| & \| \\ C_6H_5.CH.CO_2H & C_6H_5.C.CO_2H & C_6H_5.C.CO_2H \end{array}$$

Diphenylbernsteinsäure	Diphenylmaleïnsäure	Diphenylacrylsäure
Dibenzyldicarbonsäure	Stilbendicarbonsäure	Phenylzimmtsäure.

Diphenylbernsteinsäure (α) $C_{16}H_{14}O_4$ entsteht aus Phenylbromessigsäure (S. 700) beim Erhitzen mit alkoh. Cyankalium:

$$2C_6H_5.CHBr.CO_2H \quad \text{geben} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO_2H \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.CO_2H \end{array};$$

ferner (neben der β-Säure) aus Stilbendicarbonsäureanhydrid. Sie krystallisirt aus Wasser in Prismen und schmilzt bei 183°, indem sie in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt. Beim Glühen mit Kalk entstehen Dibenzyl und Stilben. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird sie in die β-Säure umgewandelt. Ihr Anhydrid $C_{16}H_{12}O_3$, das auch beim Schmelzen der β-Säure gebildet wird, schmilzt bei 220° und verbindet sich mit Wasser wieder zu der Säure.

Die isomere **β-Dibenzyldicarbonsäure** entsteht aus Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam; ferner aus Dicyanstilben $(C_6H_5)_2C_2(CN)_2$ durch Einwirkung von Natriumamalgam und Erhitzen mit Salzsäure. Sie ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei 229°, indem sie in Wasser und das Anhydrid der α-Säure zerfällt. Ebenso wird sie durch Erhitzen mit Barytwasser in die α-Säure umgewandelt (vgl. Ber. **14**, 1803).

Stilbendicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_4$, Diphenylmaleïnsäure, zerfällt, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, sogleich in Wasser und ihr Anhydrid. Ihre Salze werden durch Kochen des Nitrils mit alkoh. Kali erhalten. Das Nitril $(C_6H_5)_2C_2(CN)_2$, Dicyanstilben, entsteht aus Phenylbromessigsäurenitril $C_6H_5.CHBr.CN$ (aus Benzylcyanid mittelst Brom erhalten) beim Erhitzen für sich oder mit alkoh. Cyankalium und schmilzt bei 158°. Das Anhydrid der Stilbendicarbonsäure $C_{16}H_{10}O_3$ schmilzt bei 151° (Ber. **14**, 1797).

Phenylzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:C.(C_6H_5).CO_2H$ entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium $C_6H_5.CH_2.CO_2Na$ (v. Ber. **14**, 924). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, schmilzt bei 170° und sublimirt.

Tetraphenylaethan $C_{26}H_{22} = (C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$ entsteht: aus Benzophenon durch Erhitzen mit Zinkstaub (neben Diphenylmethan und Tetraphenylaethylen), aus Benzpinakon und Benzpinacolin mittelst JH und Phosphor, aus Benzhydrolchlorid $(C_6H_5)_2.CHCl$ durch Einwirkung von Zink, aus Tetraphenylaethylen durch Natrium und Alkohol etc. (s. Ber. **17**, 1039). Es krystal-

lisirt aus Essigsäure oder Benzol in grossen Säulen und schmilzt bei 209°.

Tetraphenylaethylen $C_{26}H_{20} = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$, aus Benzophenon neben Tetraphenylaethan entstehend, wird auch durch Erhitzen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit Silber erhalten. Es krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln, die bei 221° schmelzen. Beide Kohlenwasserstoffe werden durch Oxydation in 2 Mol. Benzophenon gespalten.

Derivate, welche zwei Benzolreste durch eine Kette von 3 C-Atomen gebunden enthalten, sind:

Dibenzylketon $(C_6H_5.CH_2)_2CO$, durch Destillation von α-toluylsaurem Kalk entstehend, schmilzt bei 30° und siedet bei 320°. Durch Reduction mit HJ-Säure bildet es **Dibenzylmethan** $(C_6H_5.CH_2)_2CH_2$, das bei 290—300° siedet.

Dibenzoylmethan $(C_6H_5.CO)_2CH_2$, ein Diketon, s. S. 710.

Dibenzylglycolsäure $C_{16}H_{16}O_3 = (C_6H_5.CH_2)_2C(OH).CO_2H$, **Oxatolylsäure**, entsteht aus Dibenzylketon $(C_6H_5.CH_2)_2CO$ mittelst CNK und Salzsäure, ferner aus Vulpinsäure und Pulvinsäure beim Kochen mit verdünnten Alkalien. In Wasser ist sie fast unlöslich, aus Alkohol krystallisirt sie in Prismen, die bei 156° schmelzen. Mit conc. Kalilauge gekocht zerfällt sie in Oxalsäure und 2 Mol. Toluol (Ann. **219**, 41).

Von Diphenyldiacetylen $C_6H_5.C{:}C.C{:}C.C_6H_5$ (S. 744) derivirt die **Dibenzoylbernsteinsäure** $C_{18}H_{14}O_6 = \begin{array}{l} C_6H_5.CO.CH.CO_2H \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5.CO.CH.CO_2H \end{array}$, deren Diaethylester aus Natrium-benzoylessigester (S. 709) durch Einwirkung von Jod gebildet wird, in analoger Weise wie aus Acetessigester Diacetylbernsteinsäure (S. 279) entsteht. Durch Kochen des Esters mit verdünnter Schwefelsäure entstehen (durch Verseifung und Wasserabspaltung) das M o n o l a c t o n $C_{18}H_{12}O_5$ (welches der Carbopyrotritarsäure entspricht) und das D i l a c t o n $C_{18}H_{10}O_4$. Letztere stehen in naher Beziehung zur Pulvinsäure und Vulpinsäure (Ber. **17**, 60).

Die **Vulpinsäure** $C_{19}H_{14}O_5 = C_{18}H_{11}(CH_3)O_5$ findet sich in der Flechte Cetraria vulpina und im Wolfsmoose (12%), welchen sie durch Chloroform oder Kalkwasser entzogen werden kann. Sie ist in Wasser und Aether schwer löslich, krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, schmilzt bei 110° und sublimirt. Beim Kochen mit Kalkwasser wird sie in Methylalkohol und **Pulvinsäure** $C_{18}H_{12}O_5$ zerlegt. Letztere schmilzt bei 214° und zerfällt beim Kochen mit Alkalien in 2 CO_2 und Dibenzylglycolsäure; beim Kochen mit Barytwasser entstehen Oxalsäure und Phenylessigsäure (Ber. **14**, 1686, Ann. **219**, 50).

Anthracengruppe.

Die Körper dieser Gruppe enthalten zwei Benzolkerne, welche durch zwei Kohlenstoffatome zweimal miteinander verbunden sind, und zwar werden in jedem Benzolkern zwei Orthostellungen vertreten. Sie können daher als Diorthodiphenylenderivate (v. S. 784) bezeichnet werden; gewöhnlich werden aber ihre Benennungen von dem Anthracen abgeleitet, aus welchem sie zuerst erhalten worden sind:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}{>}C_6H_4 \qquad C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_6H_4 \qquad C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}{>}C_6H_4$$

Diphenylendimethylen Hydranthracen — Diphenylendiketon Anthrachinon — Anthracen.

Das Hydranthracen geht leicht durch Verlust von 2 H-Atomen in Anthracen über, wobei eine gegenseitige Bindung der zwei Methankohlenstoffe anzunehmen ist. Bei seinen synthetischen Bildungsweisen entsteht daher meist Anthracen. Von den zahlreichen Synthesen der Anthracen- oder Diphenylenderivate, welche denen der Diphenylmethanderivate ganz analog sind (vgl. S. 787), seien hier diejenigen hervorgehoben, welche für die Feststellung ihrer Constitution von Belang sind.

Das Hydranthracen entsteht aus Orthobrombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$ durch Einwirkung von Natrium auf die aetherische Lösung, indem zwei Molecülen die Bromatome entzogen werden und die Reste sich miteinander verbinden:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2Br\\Br\end{matrix} + \begin{matrix}Br\\BrCH_2\end{matrix}{>}C_6H_4 + 4Na = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}{>}C_6H_4 + 4NaBr;$$

2 Mol. Brombenzylbromid — Hydranthracen

zugleich wird durch Austritt von 2 H-Atomen aus dem Hydranthracen in grösserer Menge Anthracen gebildet.

In analoger Weise entsteht Anthracen (neben Toluol) aus Benzylchlorid beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid:

$$3C_6H_5.CH_2.Cl = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}{>}C_6H_4 + C_6H_5.CH_3 + 3HCl,$$

oder mit Wasser auf 200°, wobei zugleich Dibenzyl gebildet wird: $4C_6H_5.CH_2Cl = C_{14}H_{10} + (C_6H_5.CH_2)_2 + 4HCl$.

Ferner entsteht Anthracen aus Benzol und CH_2Cl_2 (2 Mol.) mittelst $AlCl_3$ (neben Diphenylmethan). Sehr be-

merkenswerth ist seine Bildung aus Benzol und symm. Tetrabromaethan mit $AlCl_3$:

$$C_6H_6 + \begin{matrix} BrCHBr \\ | \\ BrCHBr \end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4\left<\begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix}\right>C_6H_4 + 4HBr.$$

Sehr anschaulich ist auch die Bildung des Anthrachinons oder Diphenylendiketons aus Phtalsäurechlorid und Benzol beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 200°:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix}\right. + C_6H_6 = C_6H_4\left<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right>C_6H_4 + 2HCl;$$

ferner aus Orthobenzoylbenzoësäure beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid:

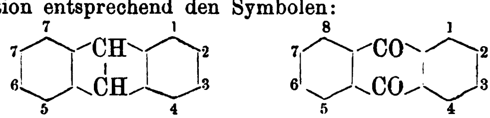
$$C_6H_4\left<\begin{matrix} CO.C_6H_5 \\ CO.OH \end{matrix}\right. = C_6H_4\left<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right>C_6H_4 + H_2O$$

und durch Destillation von phtalsaurem Kalk.

In analoger Weise entsteht aus Orthotolylphenylketon $C_6H_4\left<\begin{matrix} CO \\ CH_3 \end{matrix}\right.\!\!\!\!>C_6H_5$ (S. 794) beim Erhitzen mit Bleioxyd Anthrachinon, beim Erhitzen mit Zinkstaub aber Anthracen; ebenso entsteht aus Orthotolylphenylmethan $C_6H_4(CH_3).CH_2.C_6H_5$ Anthracen, aus o-Ditolylmethan $C_6H_4(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$ Methylanthracen etc.

Aus allen diesen Synthesen (mittelst Orthoderivaten des Benzols) ergiebt sich, dass in einem Benzolkern des Anthracens und seiner Derivate die zwei C-Atome in die Orthostellung eingefügt sind; dass dasselbe auch beim zweiten Benzolkern der Fall ist, folgt aus der Bildung von Anthracen und Anthracenhydrür aus Orthobrombenzylbromid (S. 823), ferner aus dem Verhalten des Oxanthrachinons $C_6H_4(CO)_2C_6H_3.OH$, welches synthetisch aus der bromirten Orthobenzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_3Br.CO_2H$ (aus Bromphtalsäure) gewonnen wird und durch Oxydation (indem der zweite Benzolkern zerstört wird) Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ bildet (v. Ber. **12**, 2124).

Das Anthracen und seine Derivate haben daher eine symmetrische Constitution entsprechend den Symbolen:



Anthracen Anthrachinon

in welchen die Zahlen die acht Affinitäten der zwei Benzolkerne bezeichnen. Die Stellungen 1, 4, 5 und 8 sind gleichwerthig, ebenso die Stellungen 2, 3, 6 und 7; erstere werden (ähnlich wie beim Naphthalin, s. dieses) als α-, letztere als β-Stellungen bezeichnet. Es folgt hieraus, dass durch Ersetzung eines H-Atomes der Benzol-

ringe je zwei isomere Monoderivate (α u. β) des Anthracens und Anthrachinons gebildet werden können; während durch Eintritt von zwei substituirenden gleichen Gruppen je 10 isomere Biderivate entstehen (v. S. 830). Durch Ersetzung der zwei mittleren H-Atome des Anthracens entstehen andere Isomere, welche man als γ-Derivate bezeichnen kann.

Die zwei mittleren C-Atome des Anthracens bilden mit je 2 C-Atomen der beiden Benzolkerne eine geschlossene, aus 6 C-Atomen bestehende Kette, welche dem Benzolring ähnlich ist. Man rechnet daher das Anthracen auch zu den condensirten Benzolen (s. Naphtalin). Bei den meisten Umwandlungen des Anthracens werden zunächst die mittleren Kohlenstoffatome angegriffen.

Anthracen $C_{14}H_{10}$ entsteht, ausser nach den erwähnten synthetischen Methoden, aus vielen Kohlenstoffverbindungen bei der Einwirkung von Glühhitze und findet sich in grösserer Menge im Steinkohlentheer.

Man gewinnt das reine Anthracen aus dem käuflichen Rohanthracen (bei 340° bis über 360° siedend) durch Krystallisation aus heissem Xylol und Alkohol, oder durch Ausziehen mit Essigester oder CS_2 (s. Ann. **191**, 288). Oder man stellt aus Anthrachinon zuerst Hydranthranol dar (S. 826) und kocht letzteres mit Wasser (Jour. pract. Chem. **23**, 146).

Das Anthracen krystallisirt in farblosen monoklinen Tafeln, welche schön blau fluoresciren. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich, leicht in heissem Benzol. Schmilzt bei 213° und destillirt etwas über 360°. Mit Pikrinsäure bildet es in der Lösung von Benzol die Verbindung $C_{14}H_{10}.2C_6H_3(NO_2)_3O$, welche in rothen Nadeln krystallisirt und bei 170° schmilzt.

Beim Stehen der kalten gesättigten Lösung von Anthracen in Benzol im Sonnenlicht, scheidet sich eine Modification des Anthracens, P a r a a n t h r a c e n $C_{14}H_{10}$ genannt, in Tafeln aus. Es ist in Benzol nur schwer löslich, wird durch Salpetersäure oder Brom nicht angegriffen, schmilzt bei 244° und geht hierbei in gewöhnliches Anthracen über.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung, oder durch Erhitzen von Anthracen oder Anthrachinon mit HJ-Säure und Phosphor entsteht **Anthracendihydrür** $C_{14}H_{12}$; monokline Tafeln, die in Alkohol leicht löslich sind, bei 107° schmelzen und bei 305° destilliren. Es sublimirt schon bei niederer Temperatur in glänzenden Nadeln, und zerfällt bei dunkler Rothgluth in Anthracen und Wasserstoff. Die gleiche Umwandlung erleidet es sehr leicht beim Erwärmen mit conc. Schwefel-

säure, welche zu SO_2 reducirt wird. Beim Erhitzen von Anthracen, oder des Dihydrürs mit HJ-Säure und amorphem Phosphor auf 220⁰ entsteht **Anthracenhexahydrür** $C_{14}H_{16}$. Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 63⁰, siedet bei 290⁰ und zerfällt in der Rothgluth in Anthracen und Wasserstoff.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Anthracen (in CS_2-Lösung) entstehen **Mono-** und **Dihalogenanthracene**, indem die mittleren 2 C-Atome substituirt werden. **Nitroanthracen** konnte nicht erhalten werden. Durch Salpetersäure (concentrirte und verdünnte, wie auch in alkoholischer Lösung) wird das Anthracen zu Anthrachinon und Dinitroanthrachinon oxydirt.

β-Amidoanthracen $C_{14}H_9.NH_2$, Anthramin genannt, entsteht durch Erhitzen von β-Anthrol (s. u.) mit alkoh. NH_3 auf 170⁰, gelbe Blättchen und schmilzt bei 237⁰.

Beim Lösen von Anthracen in Schwefelsäure entstehen zwei **Disulfosäuren** $C_{14}H_8(SO_3H)_2$ (α und β), welche beim Schmelzen mit Aetzkali zunächst zwei Dioxyanthracene und weiter die entsprechenden Dioxyanthrachinone bilden.

Oxyanthracene $C_{14}H_9.OH$:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Der ersteren Formel entsprechen zwei isomere Verbindungen (α u. β), welche Phenole darstellen und Anthrole genannt werden; **β-Anthrol** ist aus Anthracensulfosäure (aus β-Anthrachinonsulfosäure) und durch Reduction von Oxyanthrachinon erhalten worden; es krystallisirt in Blättchen und löst sich in Alkalien mit gelber, in Schwefelsäure beim Erwärmen mit blauer Farbe. Nach Acetylirung der OH-Gruppe, nicht aber direct (vgl. die Oxydirbarkeit der Phenole, S. 638), wird es durch CrO_3 und Essigsäure zu Oxyanthrachinon oxydirt.

Der Körper der zweiten Formel, **Anthranol** genannt, entsteht durch gemässigte Reduction von Anthrachinon mit HJ-Säure und Phosphor. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln und schmilzt gegen 165⁰ unter Zersetzung. Durch CrO_3 wird es direct zu Anthrachinon oxydirt.

Durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub entstehen **Hydranthranol** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ u. **Oxanthranol** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, welche mit Kalilauge und Alkylhaloiden *Alkylverbindungen* bilden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CR(OH)\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CR(OH)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

Alkylhydranthranole **Alkyloxanthranole.**

Erstere geben beim Kochen mit Salzsäure durch Abspaltung von

Wasser Alkylanthracene $C_6H_4\langle{}^{CR}_{CH}\rangle C_6H_4$; letztere werden durch Zinkstaub ebenfalls zu Alkylanthracenen reducirt, durch HJ-Säure aber zu *Alkylanthrahydrüren* $C_6H_4\langle{}^{CRH}_{CH_2}\rangle C_6H_4$ etc. (s. Ann. **212**, 65).

Derivate des Anthranols, in welchen der Wasserstoff der CH-Gruppe durch *Phenyle* ersetzt ist (die sog. Phtalidine) entstehen aus den Triphenylcarbonsäuren beim Mengen mit Schwefelsäure (v. S. 812). Durch Oxydation werden sie in Phenyloxanthranole $C_6H_4\langle{}^{CX(OH)}_{CO}\rangle C_6H_4$ (die Phtalideïne) übergeführt und geben beim Glühen mit Zinkstaub Phenylanthracene (S. 833). Das **Phenylanthranol** ist dem Anthranol sehr ähnlich und schmilzt bei 141—144°.

Dioxyanthracene $C_{10}H_8(OH)_2$. Von den 10 möglichen isomeren Diphenolen (s. S. 825 u. 830) sind 2 von der Form $HO.C_6H_3.C_2H_2.C_6H_3.OH$ aus den zwei Anthracendisulfosäuren beim Schmelzen mit Aetzkali erhalten worden. Durch Oxydation ihrer Acetylverbindung mit CrO_3 (s. oben) und Verseifen geben sie die entsprechenden Dioxyanthrachinone; die β-Verbindung (Chrysazol genannt) giebt Chrysazin, die α-Verbindung (Rufol) giebt Anthrarufin (s. S. 832). Ein drittes (Flavol genannt) entsteht aus β-Anthrachinondisulfosäure.

Das sog. **Anthrachinon** $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4.C_2O_2.C_6H_4$, Diphenylendiketon (v. S. 823) entsteht ausser nach den angeführten synthetischen Methoden, sehr leicht durch Oxydation von Anthracen, Anthrahydrür, Dichlor- und Dibromanthracen mit Salpetersäure oder Chromsäure. Man gewinnt es indem man zu der heissen Lösung von Anthracen in Eisessig gepulvertes Kaliumdichromat hinzufügt (Ann. Sup. 7, 285) oder billiger durch Oxydation mit der theoretischen Menge Chromsäuremischung.

Das Anthrachinon sublimirt in glänzenden gelben Nadeln, die bei 277° schmelzen, und löst sich in heissem Benzol und Salpetersäure. Es ist sehr beständig und wird durch Oxydationsmittel nur schwer verändert. Durch schweflige Säure wird es (unähnlich den wahren Chinonen, v. S. 649) nicht reducirt. Mit HJ-Säure auf 150° oder mit Zinkstaub und Ammoniak erhitzt bildet es wieder Anthracen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat (bei 250°) zerfällt es in zwei Molecüle Benzoësäure; mit Natronkalk erhitzt bildet es Ben-

zol neben wenig Diphenyl. Mit 1 Mol. Hydroxylamin verbindet es sich zu einem Acetoxime.

Mit Brom auf 100° erwärmt bildet Anthrachinon **Dibromanthrachinon** $C_{14}H_6Br_2O_2$, das in gelben Nadeln sublimirt. Leichter gewinnt man es durch Oxydation von Tetrabromanthracen mit Salpetersäure; ähnlich entsteht Dichloranthrachinon. Mit Kalilauge auf 160° erhitzt bildet es Alizarin. Ein **Monobromanthrachinon** (β) ist aus Tribromanthracen durch Oxydation erhalten worden und schmilzt bei 187°.

Durch Erwärmen von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. mit 3 Th. Wasser) entsteht (neben Anthrachinon) **Dinitroanthrachinon** $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Es bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 280° schmelzen und zeigt ähnlich der Pikrinsäure die Eigenschaft mit vielen Kohlenwasserstoffen krystallinische Verbindungen zu bilden (Reagenz von Fritsche). Das **Mononitrochinon** entsteht durch Kochen von Anthrachinon mit conc. Salpetersäure; ein hellgelbes Pulver, das bei 230° schmilzt (v. Ber. **16**, 363). Durch Einwirkung von SO_4H_2 entstehen aus ihm verschiedene Farbstoffe (Ber. **17**, 891).

Beim Erhitzen von Anthrachinon mit conc. Schwefelsäure auf 250—260° entsteht **β-Anthrachinon-monosulfosäure** $C_{14}H_7O_2.SO_3H$, welche aus Wasser in gelben Blättchen krystallisirt; mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Oxanthrachinon. Bei längerem Erhitzen mit 4—5 Th. Schwefelsäure entstehen zwei **Disulfosäuren** $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$ (α und β). Erstere wird auch synthetisch durch Erhitzen von Orthobenzoylbenzoësäure (S. 828) mit rauchender Schwefelsäure erhalten. Beim Schmelzen mit KOH bildet die erstere Anthraflavinsäure (2 OH) und Flavopurpurin (3 OH), letztere dagegen Isoanthraflavinsäure (2 OH) und Anthrapurpurin (3 OH). Zwei isomere **Anthrachinon-disulfosäuren** (γ und δ) entstehen aus den zwei Anthracen-disulfosäuren durch Oxydation mit Salpetersäure, und bilden mit KOH geschmolzen Chrysazin, resp. Anthrarufin; zugleich entsteht das Trioxychinon, Oxychrysazin oder Oxyanthrarufin (s. S. 833).

Beim Erwärmen von Anthrachinon mit Zinkstaub und Alkalilauge wird es zu **Anthrahydrochinon** $C_6H_4\langle{C(OH) \atop C(OH)}\rangle C_6H_4$ reducirt, welches durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt wird. An der Luft oxydirt es sich wieder zu Anthrachinon.

Durch Einführung von Hydroxylen in das Anthrachinon deriviren den Phenolen entsprechende **Oxyanthrachinone**, und zwar zwei Monooxyanthrachinone $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_3.OH$ (α u. β) und 10 Dioxyanthrachinone (v. S. 825), von denen na-

mentlich die letzteren als Farbstoffe Bedeutung haben. Sie entstehen aus den Brom(chlor)anthrachinonen und aus den Sulfosäuren beim Schmelzen mit Alkalien, wobei die substituirenden Gruppen durch Hydroxyle ersetzt werden. Bei stärkerem Schmelzen findet meist ein weiterer Eintritt von Hydroxylen statt (aus der Monosulfosäure entstehen Oxy- und Dioxyanthrachinon); ebenso beim Schmelzen der Oxychinone, — aber wie es scheint nur derjenigen Derivate, welche in jedem Benzolkern nicht mehr als 1 Hydroxyl enthalten (Ber. **11**, 1613).

Synthetisch entstehen die Oxyanthrachinone (ähnlich dem Anthrachinon) beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen (ein- und mehrwerthigen) und Schwefelsäure auf 150⁰ (v. S. 813):

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup}O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup}C_6H_2(OH)_2 + H_2O$$

Pyrocatechin (1, 2) Alizarin (1, 2).

Die Di- und Tetra-oxychinone entstehen auch aus Oxy- und Dioxybenzoësäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure, wobei indessen nur die Metaderivate zu reagiren scheinen (Ber. **11**, 1570):

$$2C_6H_4(OH).CO_2H = HO.C_6H_3\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup}C_6H_3.OH + 2H_2O$$

Metaoxybenzoësäure Anthraflavinsäure.

Durch längeres Schmelzen mit Alkalien werden die Oxyanthrachinone in die sie componirenden Oxybenzoësäuren gespalten (ähnlich wie Anthrachinon in Benzoësäure zerfällt) und kann diese Reaction zur Bestimmung der Ortisomerien dienen (Ber. **12**, 1293).

Durch Erhitzen der Oxyanthrachinone mit Zinnchlorür und Natronlauge werden in ihnen einzelne Hydroxyle reducirt (Ann. **183**, 216). Beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 150—200⁰ werden einzelne OH-Gruppen durch Amidgruppen ersetzt, welche weiter mittelst Diazotirung eliminirt werden können (Ann. **183**, 202). Durch Erhitzen mit Zinkstaub werden alle Anthrachinone zu Anthracen reducirt.

Oxyanthrachinone $C_{14}H_8O_3 = C_{14}H_7(O_2).OH$.

Das gew. **Oxyanthrachinon** (β) entsteht aus Bromanthrachinon und Anthrachinonsulfosäure, ferner aus Phtalsäureanhydrid mit Phenol (neben Erythrooxyanthrachinon), krystallisirt in schwefelgelben Nadeln, schmilzt bei 302⁰ und sublimirt in Blättchen. Das isomere **Erythrooxyanthrachinon** (α) bildet pomeranzengelbe Nadeln, schmilzt bei 173—180⁰ und sublimirt schon bei 150⁰. Beide Oxyanthrachinone geben beim Schmelzen mit Kalihydrat Dioxyanthrachinon (Alizarin).

Dioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(O_2)(OH)_2$.

Von den 10 möglichen Isomeren (S. 825) sind 9 bekannt. Vier derselben enthalten die 2 OH-Gruppen in ein und demselben Benzolkern: das Alizarin (aus Brenzcatechin) hat die Structur (1,2), das Purpuroxyanthin ist (1,3), das Chinizarin (aus Hydrochinon) ist (1,4); das vierte Isomere (2,3) ist noch nicht ermittelt worden.

1) Das **Alizarin**, Dioxyanthrachinon (1,2), ist der Farbstoff der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*), in welcher es als Ruberythrinsäure (identisch mit Morindin aus *Morinda citrifolia*) enthalten ist. Letztere zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, ferner beim Stehen mit Wasser unter Einwirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Fermentes, in Alizarin und Glycose:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6.$$

Die Zersetzung der Ruberythrinsäure in Alizarin und Glycose findet schon in der Krappwurzel bei längerem Liegen an der Luft statt. Es beruhte hierauf die frühere Gewinnung des Alizarins und die Anwendung der Krappwurzel in der Färberei. Später benutzte man verschiedene Krapppräparate, in denen die Umwandlung in Alizarin eine vollständigere war. So wurde das Garancin durch Behandeln der Krappwurzel mit Schwefelsäure gewonnen, welche die Ruberythrinsäure zerlegt, das entstandene Alizarin aber nicht verändert. Gegenwärtig wendet man zum Färben fast ausschliesslich reines künstliches Alizarin an.

Künstlich ist Alizarin zuerst von Graebe und Liebermann 1868 durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Kalilauge erhalten worden. Aehnlich entsteht es auch aus Dichlor- und Monobromanthrachinon, aus den zwei Oxyanthrachinonen und aus Anthrachinonsulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat auf 250—270°. Es wird nach diesen Methoden jetzt fabrikmässig im Grossen dargestellt. Man löst die Schmelze in Wasser, fällt mit Salzsäure das Alizarin und reinigt es durch Krystallisation oder Sublimation. Ferner entsteht das Alizarin durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrocatechin und Schwefelsäure (S. 829).

Das Alizarin krystallisirt aus Alkohol in röthlich gelben Prismen oder Nadeln mit 3 Mol. H_2O, welche bei 100° entweichen. Es schmilzt bei 282° und sublimirt in orangerothen Nadeln. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig

in heissem Wasser. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelrother Farbe, und wird durch Wasser unverändert ausgefällt. Seine Diacetylverbindung schmilzt bei 160⁰.

Das Alizarin ist ein Diphenol und verhält sich ähnlich den substituirten Phenolen wie eine Säure. In Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe; Kalk- und Barytsalze fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als blaue Niederschläge. Durch Alaun- und Zinnsalze werden die Lösungen roth gefällt (Krapplacke); durch Eisenoxydsalze schwarzviolett.

Auf der Eigenschaft des Alizarins mit Metalloxyden gefärbte Verbindungen zu geben, beruht seine Anwendung in der Färberei und Kattundruckerei. Die Zeuge werden mit Thonerde gebeizt (indem man sie mit essigsaurem Aluminium tränkt oder bedruckt und erwärmt, wodurch Aluminiumhydrat sich in den Fasern absetzt) und dann in die Alizarinlösung getaucht; das gebildete Alizarinaluminat wird durch die Fasern fixirt. Bei der Türkischrothfärberei werden die Gewebe mit Oel und Alaun gebeizt.

Alizarinamid $C_{14}H_6O_2\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, durch Erhitzen von Alizarin mit Ammoniakwasser auf 200⁰ erhalten, krystallisirt in metallglänzenden Nadeln. schmilzt gegen 225⁰ und sublimirt. Mit Salzsäure auf 250⁰ erhitzt oder beim Schmelzen mit Kalihydrat, bildet es wieder Alizarin; durch Diazotirung wird es in Oxyanthrachinon übergeführt (S. 829).

β-Nitroalizarin $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{smallmatrix}C_6H(NO_2)(OH)_2$ (1, 2, 3) *Alizarinorange*, durch Einwirkung von Untersalpetersäure-Dämpfen auf Alizarin oder von Salpetersäure auf die Lösung in Eisessig entstehend (Ber. **12**, 584), krystallisirt aus Chloroform in orangerothen Blättchen mit grünem Reflex und schmilzt gegen 244⁰. Löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe und bildet Lacke. Mit Salpetersäure oxydirt giebt es Phtalsäure. Das isomere α-Nitroalizarin (1, 2, 4) wird durch Nitrirung von Diacetylalizarin erhalten, schmilzt bei 195⁰ und geht leicht in Purpurin über.

Durch Erhitzen von (1, 2, 3)-Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure auf 100⁰ entsteht das *Alizarinblau* $C_{17}H_9NO_4$:

$$C_{14}H_7O_4(NO_2) + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + 2O.$$

Dasselbe kommt im Handel in Form eines bläulich violetten Teiges vor und wird zum Färben ähnlich wie das Alizarin verwandt. Da es durch Reductionsmittel (Zinkstaub, Traubenzucker) entfärbt wird und an der Luft sich wieder ausscheidet, eignet es sich auch zur Küpenfärbung. Mit $NaHSO_3$ (2 Mol.) verbindet es sich zu einer

in Wasser löslichen Verbindung (ähnlich wie Chinolin) — dem sog. löslichen Alizarinblau.

Aus Benzol krystallisirt das Alizarinblau in metallglänzenden, braunvioletten Nadeln, schmilzt gegen 270° und sublimirt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub bildet es Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N$ (s. dieses). Es stellt daher ein Derivat des Anthrachinolins dar und entsteht in ähnlicher Weise aus Nitroalizarin und Glycerin, wie Chinolin aus Nitrobenzol und Glycerin.

Von den Isomeren des Alizarins (S. 830) enthalten **Chinizarin** (1, 4), **Purpuroxanthin** (1, 3) und **Frangulinsäure** (aus dem Glycoside Frangulin) die beiden Hydroxyle an einem Benzolkern, — während in der **Anthraflavinsäure**, der **Isoanthraflavinsäure**, dem **Metabenzdioxyanthrachinon** (aus m-Oxybenzoësäure, S. 829), dem **Anthrarufin** und **Chrysazin** die zwei Hydroxyle in beiden Benzolkernen enthalten sind.

Das Chrysazin entsteht aus seiner Tetranitroverbindung $C_{14}H_2(NO_2)_4(O_2)(OH)_2$, der sog. **Chrysamminsäure** durch Reduction und Ersetzung der Amidgruppe. Letztere wird durch Erwärmen von Aloë mit conc. Schwefelsäure erhalten.

Trioxyanthrachinone $C_{14}H_5O_2(OH)_3$.

Dieselben entstehen durch Oxydation der Dioxyanthrachinone oder durch Schmelzen derselben mit Alkalien (v. S. 829).

1) **Purpurin** $C_6H_4\langle {}^{CO}_{CO} \rangle C_6H(OH)_3$ (1, 2, 4) findet sich neben Alizarin in der Krappwurzel; man trennt es von letzterem mittelst kochender Alaunlösung, welche das Alizarin ungelöst lässt. Künstlich entsteht es aus Alizarin und Chinizarin durch Erhitzen mit MnO_2 und Schwefelsäure auf 150°; Purpuroxanthin oxydirt sich in alkalischer Lösung schon an der Luft zu Purpurin. Ferner wird es aus Tibromanthrachinon erhalten. Das Purpurin krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in rothgelben Nadeln oder Prismen, welche bei 100° Wasser verlieren und dann sublimiren. Es löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und in Alkalien mit rein rother Farbe. Kalk- und Barytwasser geben purpurrothe Niederschläge. Gebeizte Zeuge werden ähnlich wie durch Alizarin gefärbt. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt; mit Zinkstaub destillirt bildet es Anthracen. Seine Triacetylverbindung schmilzt bei 190—193°.

Durch Erhitzen von Purpurin mit wässerigem Ammoniak auf 150° entsteht Purpurinamid $C_{14}H_5O_2(OH)_2NH_2$ (v. Alizarin-

amid, S. 831); es krystallisirt in metallglänzenden, braungrünen Nadeln, und giebt durch Ersetzung der Amidgruppe durch Wasserstoff Purpuroxanthin.

Isomer mit Purpurin sind **Flavopurpurin, Anthapurpurin** und **Oxychrysazin.**

Tetraoxyanthrachinone $C_6H_2(OH)_2(C_2O_2)C_6H_2(OH)_2$ sind das sog. **Anthrachryson**, das aus symm. Dioxybenzoësäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure gebildet wird (s. S. 829), und das **Rufiopin** $C_{14}H_8O_6$, aus Opiansäure (S. 738) und Protocatechusäure mit Schwefelsäure entstehend. Mit Zinkstaub erhitzt bilden beide Anthracen.

Die durch Erhitzen vor Gallussäure und Digallussäure mit Schwefelsäure entstehende **Rufigallussäure** $C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$ ist ein Hexaoxy-anthrachinon. Sie bildet rothbraune Krystalle, die bei 120° Wasser verlieren und in rothen Nadeln sublimiren. In conc. Kalilauge löst sie sich mit indigoblauer Farbe. Durch Natriumamalgam wird sie zu Alizarin reducirt.

Alkylirte Anthracene:

1) $C_6H_4<^{CR}_{CH}>C_6H_4$ und 2) $C_6H_4<^{CH}_{CH}>C_6H_3R$

γ-Derivate $\qquad$ α- u. β-Derivate.

Die Derivate der ersteren Form, welche als γ-Derivate bezeichnet werden können (s. S. 824) entstehen aus den alkylirten Hydranthranolen (S. 826) beim Kochen mit Alkohol und etwas Salzsäure oder Pikrinsäure. Sie verbinden sich mit Pikrinsäure zu characteristischen Verbindungen (Ann. **212**, 100).

γ-Aethylanthracen $C_{14}H_9(C_2H_5)$ schmilzt bei 60°, **Isobutylanthracen** bei 57°, **Amylanthracen** bei 59°. Letzteres wird durch CrO_3 zu Amyloxanthranol oxydirt. Das diesen Alkylderivaten entsprechende **Phenylanthracen** $C_{14}H_9(C_6H_5)$ entsteht in analoger Weise aus Phenylanthranol (S. 827) beim Glühen mit Zinkstaub und schmilzt bei 152°.

Die Verbindungen der Formel 2 können in zwei Isomeren (α und β) existiren; bis jetzt ist indessen nur ein Methylanthracen bekannt.

Methylanthracen $C_{14}H_9.CH_3$ entsteht aus Ditolylmethan und Ditolylaethan beim Leiten ihrer Dämpfe durch eine glühende Röhre (v. S. 824); ferner beim Erhitzen von Emodin (s. u.) und von Chrysophansäure mit Zinkstaub. Es findet sich im Rohanthracen und entsteht auch aus Terpentinöl in der Rothgluth. Es ist dem Anthracen sehr ähnlich, krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättern, die bei 190° schmelzen. Mit Pikrinsäure bildet es eine in dunkelrothen

Nadeln krystallisirende Verbindung. Mit Chromsäure in Eisessig oxydirt bildet es Anthrachinoncarbonsäure. Conc. Salpetersäure oxydirt es zu **Methylanthrachinon**, das auch im rohen Anthrachinon enthalten ist und bei 177° schmilzt (Ber. **16**, 695).

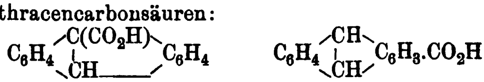
Ein Dioxychinon des Methylanthracens ist die **Chrysophansäure** $C_{14}H_5(CH_3)(O_2)(OH)_2 = C_{15}H_{10}O_4$, **Rheïnsäure**. Dieselbe findet sich in der Flechte *Parmelia parietina*, in den Sennesblättern (von Cassiaarten) und in der Rhabarberwurzel (von Rheumarten), und kann denselben durch Aether oder Alkalien entzogen werden. Sie krystallisirt in goldgelben Nadeln oder Prismen, die bei 162° schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren. Löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe. Durch Zinkstaub wird sie zu Methylanthracen reducirt.

Ein isomeres Dioxymethylanthrachinon ist das sog. **Methylalizarin** $C_{15}H_{10}O$, welches aus der Methylanthrachinonsulfosäure durch Schmelzen mit Alkalien erhalten wird. Es ist dem Alizarin sehr ähnlich, schmilzt bei 250—252° und sublimirt leicht in rothen Nadeln. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe.

Ein Trioxychinon des Methylanthracens ist das **Emodin** $C_{15}H_{10}O_5 = C_{14}H_4(CH_3)O_2(OH)_3$, welches sich in der Faulbeerrinde und der Rhabarberwurzel neben Chrysophansäure findet. Mit Zinkstaub destillirt bildet es Methylanthracen. Orangerothe Krystalle, die bei 245—250° schmelzen.

Dimethylanthracen $C_{14}H_8(CH_3)_2$ ist aus hochsiedenden Anilinölen erhalten und bildet glänzende Blättchen, die bei 224—225° schmelzen. Durch Oxydation bildet es ein Chinon und eine Mono- und Dicarbonsäure. Isomere **Dimethylanthracene** sind erhalten worden aus Xylylchlorid $C_6H_4(CH_3).CH_2Cl$ beim Erhitzen mit Wasser (bei 200° schmelzend), aus Toluol und CH_2Cl_2 mit $AlCl_3$ (Sdp. 225°) und aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und Benzol mit $AlCl_3$. Letzteres enthält die zwei Methyle an die mittleren 2C-Atome gebunden und schmilzt bei 179°.

Anthracencarbonsäuren:



γ-Säure α- u. β-Säure.

γ-Anthracencarbonsäure (ihr Chlorid) entsteht durch Erhitzen von Anthracen mit $COCl_2$ auf 200°. Sie ist in heissem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol, krystallisirt in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 206° unter Zersetzung in CO_2 und Anthracen. Durch CrO_3 in Eisessiglösung wird sie zu Anthrachinon oxydirt.

Die α- und **β-Säure** entstehen aus den Anthracenmonosulfosäuren mittelst der Cyanide und aus Anthrachinoncarbonsäure

durch Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub; die α-Säure schmilzt gegen 260°, die β-Säure bei 280°.

Die **Anthrachinoncarbonsäuren** $C_6H_4(C_2O_2)C_6H_3.CO_2H$ entstehen durch Oxydation der α- und β-Carbonsäure und von Methylanthrachinon mit CrO_3 in Eisessig. Beide schmelzen bei 285°.

Eine Trioxyanthrachinoncarbonsäure ist das sog. **Pseudopurpurin** $C_{15}H_8O_7 = C_{14}H_4O_2(OH)_3.CO_2H$, Purpurincarbonsäure. Es findet sich im Rohpurpurin (aus Krapp) und krystallisirt aus Chloroform in rothen Blättchen, die bei 218—220° schmelzen. Bei längerem Erhitzen auf 180° oder beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in CO_2 und Purpurin.

Als Uebergangsglied vom Benzol zum Naphtalin, welches zwei 6-gliedrige Benzolringe enthält, kann das sog. **Hydrindonaphten** C_9H_{10} aufgefasst werden, in welchem der Benzolring mit 3 C-Atomen verbunden ist, die mit zwei C-Atomen des Benzolringes eine fünfgliedrige geschlossene Kette bilden. Bisher ist das Hydrindonaphten nur in seinen Carboxylderivaten bekannt.

$$C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2 \qquad \textbf{Hydrindonaphten.}$$

Diese Ringschliessung erfolgt, in analoger Weise wie die der Tri- und Tetramethylenderivate (s. S. 507), durch Einwirkung von o-Xylylenbromid (S. 535) auf Malonsäureester und Natriumalkoholat:

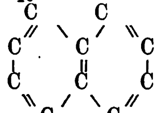
$$C_6H_4{<}{}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + CH_2{<}{}^{CO_2R}_{CO_2R} = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C{<}{}^{CO_2R}_{CO_2R} + 2HBr.$$

Durch Verseifen des so gebildeten Esters entsteht die **Hydrindonaphtendicarbonsäure** $C_9H_8(CO_2H)_2$, welche bei 199° schmilzt und in CO_2 und **Hydrindonaphtenmonocarbonsäure** $C_9H_9.CO_2H$ zerfällt; letztere schmilzt bei 130° und destillirt unzersetzt (Ber. **17**, 125).

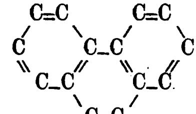
---

4) Derivate mit condensirten Benzolkernen.

Die hierher gehörenden Benzolkohlenwasserstoffe enthalten zwei oder mehrere Benzolkerne in der Weise mit einander verbunden, dass je zwei Kernen zwei benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam angehören — wie aus folgenden Structurformeln der Kerne des Naphtalins $C_{10}H_8$ und Phenanthrens $C_{14}H_{10}$ ersichtlich ist:



Naphtalinkern



Phenanthrenkern

Das Phenanthren, mit 3 Benzolringen, kann auch als ein Diphenyl $C_6H_5{-}C_6H_5$ aufgefasst werden, in welchem zwei mit einander verbundene Kohlenstoffatome C=C in zwei Orthostellungen der beiden Benzolkerne eingefügt sind, in der Weise, dass ein dritter Benzolring gebildet wird.

Eine ähnliche Structur besitzen Pyren $C_{16}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$, Picen $C_{22}H_{14}$, ferner Acenaphten $C_{14}H_{10}$, Fluoranthen $C_{15}H_{10}$ und andere Kohlenwasserstoffe, welche alle in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten sind.

Naphtalin.

Das **Naphtalin** $C_{10}H_8$ entsteht, gleich vielen andern Benzolkohlenwasserstoffen, durch Einwirkung von Glühhitze auf viele Kohlenstoffverbindungen, namentlich wenn sie in Dampfform durch glühende Röhren geleitet werden. Es findet sich daher im Steinkohlentheer und scheidet sich aus dem von 180—200° siedenden Antheil beim Abkühlen als braune Masse aus, die durch Destillation mit Wasser und Sublimation gereinigt wird.

Synthetisch entsteht Naphtalin aus Phenylbutylen $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$ und aus dessen Dibromide beim Leiten der Dämpfe über erhitzten Kalk:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{:}CH\\ |\\ CH{:}CH\end{matrix}\right. + 2HBr + H_2.$$

In analoger Weise entsteht aus Benzylacetessigester $C_6H_5.CH_2.CH\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\ CO.CH_3\end{matrix}\right.$ beim Erhitzen mit Schwefelsäure (durch Abspaltung von Wasser) Dihydronaphtoësäure $C_{10}H_7(H_2).CO_2H$, welche durch Abspaltung von CO_2 Naphtalindihydrür $C_{10}H_8(H_2)$ bildet (Ber. **16**, 516). In beiden Fällen findet eine Schliessung der Seitenkette mit 4 C-Atomen zu einem Benzolringe statt. Eine directe Synthese des 6-gliedrigen Benzolringes erfolgt, in analoger Weise wie die Bildung des Trimethylen- und Tetramethylenringes (S. 507) und des Hydrindonaphtens (S. 835), bei der Einwirkung von o-Xylylenbromid (S. 535) auf Dinatrium-acetylentetracarbonsäureester (S. 479):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CNa(CO_2.R)_2\\ |\\ CNa(CO_2.R)_2\end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}C(CO_2R)_2\\ |\\ CH_2{-}C(CO_2R)_2\end{matrix}\right. + 2NaBr.$$

ntsteht zunächst der Ester der Tetrahydro-naphtalintetra-

carbonsäure, welche durch Verseifen Tetrahydro-naphtalindicarbonsäure giebt; letztere bildet bei der Destillation ihres Silbersalzes Naphtalin (Ber. **17**, 448):

Sehr bemerkenswerth ist ferner die Bildung von *α*-Naphtol aus Isophenylcrotonsäure (S. 753) durch Abspaltung von Wasser beim Kochen (Ber. **16**, 43):

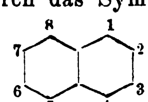
$$C_6H_5.CH{:}CH.CH_2.CO.OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH : CH \\ | \\ C(OH){:}CH \end{matrix}\right. + H_2O.$$

Das Naphtalin ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Es krystallisirt und sublimirt in glänzenden Blättern, schmilzt bei 79° und siedet bei 218°. Es ist sehr leicht flüchtig, destillirt mit Wasserdampf über und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Mit Pikrinsäure bildet es die krystallinische Verbindung $C_{10}H_8,C_6H_2(NO_2)_3.OH$, die aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt und bei 149° schmilzt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es zu Phtalsäure oxydirt, durch Chromsäuremischung aber allmählich verbrannt (v. S. 733).

Aehnlich den Benzolen bildet das Naphtalin mit Wasserstoff und Chlor Additionsproducte. Die Hydrüre (Di- bis Dekahydrür) entstehen beim Erhitzen mit PH_4J oder mit HJ-Säure und Phosphor. Das Tetrahydrür $C_{10}H_8(H_4)$ ist eine penetrant riechende Flüssigkeit, die bei 205° siedet (Ber. **16**, 3028). In der Glühhitze zerfallen die Hydrüre in Wasserstoff und Naphtalin.

Leitet man Chlorgas über Naphtalin, so schmilzt es und bildet Chloradditionsproducte. Das Dichlorid $C_{16}H_8Cl_2$ ist flüssig und zersetzt sich leicht in Monochlornaphtalin und HCl. Das Tetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ krystallisirt aus $CHCl_3$ in grossen Rhomboëdern und schmilzt bei 182°. Beim Kochen oder durch alkoh. Kali zerfällt es in Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ und 2HCl.

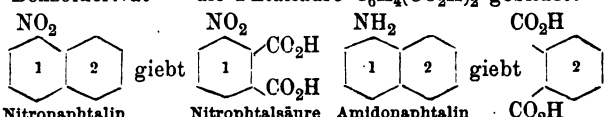
Das Naphtalin besteht aus zwei symmetrisch condensirten Benzolkernen (S. 835) (Erlenmeyer und Graebe) und kann seine Structur durch das Symbol



ausgedrückt werden, in welchem die Zahlen die 8 Affinitäten der zwei Benzolkerne bezeichnen. Diesem Schema entsprechend sind die Stellen 1, 4, 5 und 8 gleichwerthig,

ebenso sind die Stellen 2, 3, 6 und 7 (ähnlich wie im Anthracen und Anthrachinon, S. 824); die ersteren werden als α-Stellungen, die letzteren als β-Stellungen bezeichnet. Es folgt hieraus, dass durch Ersetzung von Wasserstoff im Naphtalin je 2 isomere Monoderivate $C_{10}H_7X$ (α und β) und je 10 isomere Biderivate $C_{10}H_6X_2$ deriviren können.

Diese Schlüsse über die Zahl der Isomeren und die angenommene Structur des Naphtalinkerns sind durch zahlreiche Reactionen völlig erwiesen. Das Vorhandensein eines Benzolringes im Naphtalin folgt aus seinen synthetischen Bildungsweisen (s. o.) und aus seiner Oxydation zu Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$, in welcher die 2 C-Atome der Carboxylgruppen sich in der Orthostellung befinden. Die Existenz des zweiten Benzolringes ergiebt sich daraus, dass bei Zerstörung auch des ersten Benzolringes (bei Oxydationen) Phtalsäure oder deren Derivate gebildet werden. So entsteht aus Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$ durch Zerstörung des einen Benzolringes Nitrophtalsäure $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$; reducirt man aber das Nitronaphtalin zu Amidonaphtalin und oxydirt letzteres, so wird der die Amidogruppe haltende Benzolring zerstört und wiederum ein Benzolderivat — die Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ gebildet:



Nitronaphtalin Nitrophtalsäure Amidonaphtalin Phtalsäure.

Zu ganz analogen Resultaten hat auch zuerst die Oxydation von gechlorten Naphtalinen geführt (Graebe, Ann. **149**, 20).

Das Vorhandensein von zwei verschiedenen Stellungen (α und β) im Naphtalin ergiebt sich aus der Existenz zweier isomerer Reihen von Monoderivaten des Naphtalins $C_{10}H_7X$. Der directe Nachweis, dass im Naphtalin vier α-Stellungen (2 in jedem Benzolkern) vorhanden sind, ist von Atterberg geführt worden (Ber. **9**, 1736 u. **10**, 547).

Dass die α-Stellungen dem Orte 1 (= 4,5,8) entsprechen, ergiebt sich daraus, dass nur die α-Derivate befähigt sind ein wahres Chinon (α-Naphtochinon) zu bilden (Liebermann, Ann. **163**, 225). Der Beweis, dass die α-Stellungen sich neben den den beiden Benzolkernen gemeinsamen 2 C-Atomen befinden, ist von Nölting und Reverdin erbracht worden (Ber. **13**, 36). Ein evidenter Beweis dafür ist durch die Bildung von α-Naphtol aus Isophenylcrotonsäure (S. 837) gegeben.

Von den zahlreichen Derivaten des Naphtalins können hier nur die wichtigsten erwähnt werden. Eine Monographie der Naphtalinderivate s. Reverdin und Nölting, „Ueber die Constitution des Naphtalins." 1880.

Halogenderivate.

α-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ entsteht beim Chloriren von siedendem Naphtalin, ferner aus Naphtalindichlorid (S. 837) mit alkoh. Kali, aus α-Naphtalinsulfosäure mit PCl_5 und aus α-Amidonaphtalin mittelst salpetriger Säure. Es bildet eine gegen 263° siedende Flüssigkeit. **β-Chlornaphtalin**, aus β-Naphtol und β-Naphtylamin, bildet perlmutterglänzende Blätter, schmilzt bei 56° und siedet, bei 265°. **Perchlornaphtalin** $C_{10}Cl_8$, das Endproduct der Chlorirung, schmilzt gegen 203° und siedet gegen 400°.

α-Bromnaphtalin $C_{16}H_7Br$ entsteht durch Bromiren, ist flüssig und siedet bei 277°. **β-Bromnaphtalin**, aus β-Naphtylamin und β-Naphtol, bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei 57° (68°).

α-Jodnaphtalin $C_{10}H_7J$, aus Quecksilbernaphtyl mit Jod entstehend, erstarrt erst in der Kälte und siedet gegen 300°. **β-Jodnaphtalin**, aus β-Naphtylamin, schmilzt bei 54°.

Homologe Naphtaline entstehen aus den zwei Bromnaphtalinen durch Einwirkung von Alkylhaloiden und Natrium (s. S. 530), oder leichter aus Naphtalin und Alkylbromiden mittelst $AlCl_3$.

Die methylirten Naphtaline finden sich im Steinkohlentheer.

α-Methylnaphtalin $C_{10}H_7.CH_3$, aus α-Bromnaphtalin und α-Naphtylessigsäure (S. 847), ist flüssig und siedet bei 240—242°. **β-Methylnaphtalin**, aus Steinkohlentheer, schmilzt bei 32° und siedet bei 242° (Ber. 17, 842).

Dimethylnaphtalin $C_{10}H_6(CH_3)_2$, aus Dibromnaphtalin und aus Steinkohlentheer, siedet bei 251°.

α-Aethylnaphtalin $C_{10}H_7.C_2H_5$ aus α-Bromnaphtalin siedet gegen 259°. **β-Aethylnaphtalin**, aus β-Bromnaphtalin, siedet bei 250° (Ber. 17, 1179).

Leitet man α-Aethylnaphtalin (oder Benzol und Aethylen) durch eine glühende Röhre, so entsteht **Acenaphten** $C_{12}H_{10}$:

$$C_{10}H_7.CH_2.CH_3 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. + H_2,$$

ähnlich wie Naphtalin aus Phenylbutylen (S. 836) gebildet wird. Das Acenaphten findet sich auch im Steinkohlentheer, und scheidet sich aus dem bei 265—275° siedenden Theile beim Abkühlen aus. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 95° und siedet bei 277°. Durch Chromsäuremischung wird es zu Naphtalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ oxydirt. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu $C_{12}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, das in langen Nadeln krystallisirt und bei 161° schmilzt. Leitet man Acenaphtendampf über glühendes Bleioxyd, so entsteht durch Abspaltung von

2H **Acenaphtylen** $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CH\\ \|\\ CH\end{array}\right.$, das aus Alkohol in gelben Tafeln krystallisirt, schon bei gew. Temperatur sublimirt, bei 92° schmilzt und bei 270° unter theilweiser Zersetzung siedet. Seine Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 202°. Durch Chromsäuremischung wird es gleich dem Acenaphten zu Naphtalsäure oxydirt.

Nitrosonaphtalin $C_{10}H_7(NO)$ entsteht durch Einwirkung von Nitrosylbromid auf Quecksilbernaphtyl in CS_2-Lösung. Aus der Lösung in Benzol wird es durch Ligroïn in gelben Warzen abgeschieden, die sich an der Luft röthen. Es schmilzt bei 89°, zersetzt sich bei 134°, besitzt einen scharfen Geruch und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Löst sich in Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Die Lösung in Phenol wird durch Schwefelsäure tief blau gefärbt (vgl. S. 555).

Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$. Bis jetzt ist nur das α-Derivat bekannt, welches durch Nitriren von Naphtalin erhalten wird.

Zur Darstellung löst man Naphtalin in Eisessig, fügt gew. Salpetersäure hinzu und kocht etwa eine halbe Stunde. Oder man löst Naphtalin in gew. Salpetersäure und lässt 5—6 Tage stehen (Ann. **169**, 82).

Das α-Nitronaphtalin krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, schmilzt bei 61° und siedet bei 304°. Mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet es Nitrophtalsäure (bei 210° schmelzend).

Beim Kochen von Nitronaphtalin mit Salpetersäure entstehen zwei **Dinitronaphtaline** $C_{10}H_6(NO_2)_2$. Die sog. α-Verbindung (1,5) bildet farblose Prismen und schmilzt bei 217°; die sog. β-Verbindung krystallisirt in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 170°. Ein drittes Dinitronaphtalin, aus Dinitronaphtylamin, schmilzt bei 144°. Durch Kochen der Dinitronaphtaline mit rauchender Salpetersäure sind 3 Trinitro- und 2 Tetranitronaphtaline erhalten worden.

Amidonaphtaline $C_{10}H_7.NH_2$, Naphtylamine.

α-Naphtylamin, wird durch Reduction von α-Nitronaphtalin erhalten und entsteht auch aus α-Naphtol durch Erhitzen mit $CaCl_2$-Ammoniak (s. S. 843). Es bildet in Alkohol leicht lösliche, farblose Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 50° und siedet bei 300°. An der Luft färbt es sich roth, sublimirt leicht und besitzt einen stechenden Geruch. Mit Säuren bildet es krystallinische Salze. Durch Oxydationsmittel (wie Chromsäure, Eisenchlorid, Silbernitrat) wird in

den Lösungen der Salze ein blauer Niederschlag erzeugt, der sich in kurzer Zeit in ein rothes Pulver von Oxynaphtamin $C_{10}H_9NO$ verwandelt. Beim Kochen mit Chromsäuremischung bildet Naphtylamin α-Naphtachinon.

Beim Nitriren der Acetylverbindung (bei 159° schmelzend) entstehen zwei **Nitronaphtylamine** $C_{10}H_6(NO_2).NH_2$, von denen das bei 191° schmelzende (1,4) durch Oxydation α-Naphtochinon bildet; durch Elimination der Amidgruppe entsteht aus ihm gew. α-Nitronaphtalin ($\alpha = 4$). Mit Kalilauge gekocht bildet das Nitronaphtylamin α-Nitronaphtol, — ähnlich wie aus (1, 4)-Nitranilin (1, 4)-Nitrophenol entsteht (vgl. S. 619). Das zweite Nitronaphtylamin schmilzt bei 158° und giebt mit Kali gekocht β-Nitronaphtol. Beide verbinden sich nicht mehr mit Säuren.

Die Salze des **Diazonaphtalins** $C_{10}H_7.N_2X$ und der **Diazonaphtalinsulfosäure** $C_{10}H_6\langle{}^{N_2}_{SO_3}\rangle$ sind den Diazobenzolen ganz analog und geben mit Anilinen und Phenolen Azofarbstoffe (s. S. 600).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die kalte alkoh. Lösung von α-Naphtylamin entsteht **Diazoamidonaphtalin** $C_{10}H_7.N_2.NH.C_{10}H_7$, das in braunen Blättchen krystallisirt und beim Erwärmen mit Säuren in α-Naphtol und α-Naphtylamin zerfällt. Lässt man dagegen auf alkoh. Naphtylamin salpetrige Säure bei gew. Temperatur einwirken, so entsteht durch moleculare Umlagerung (v. S. 599) **Amidoazonaphtalin** $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6NH_2$.

Zur Darstellung des letzteren fügt man zu der kalten gesättigten Lösung von HCl-Naphtylamin (2 Mol.) die verdünnte wässerige Lösung von KOH (1 Mol.) und KNO_2 (1 Mol.) (vgl. S. 589). Es scheidet sich dann ein brauner Niederschlag aus, der durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird (Ber. 7, 1290).

Das Amidoazonaphtalin krystallisirt in braunrothen Nadeln mit grünem Metallglanz, schmilzt bei 174° und ist in Alkohol leicht löslich; in conc. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelblauer Farbe. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es gelb und violett gefärbte Salze, die durch conc. Säuren (bei Gegenwart von Alkohol) dunkelblau gefärbt werden. Beim Erhitzen mit HCl-Naphtylamin bildet es eine Base $C_{30}H_{21}N_3$:

$$C_{20}H_{15}N_3 + C_{10}H_7.NH_2 = C_{30}H_{21}N_3 + NH_3,$$

welche ganz dem Azodiphenylblau entspricht und zur Klasse der Indulinfarbstoffe gehört (v. S. 608).

Das HCl-Salz dieser Base $C_{30}H_{21}N_3.HCl + H_2O$ findet sich im Handel als dunkelbraunes Pulver unter dem Namen Naphtalinroth (Magdalaroth) und findet als schön hellrother Farbstoff Anwendung. Es krystallisirt in grünen metallglänzenden Nadeln und löst sich in Alkohol mit rother Farbe; die verdünnte Lösung zeigt prachtvolle Fluorescenz. Durch Alkyljodide werden aus dem Salze andere Farbstoffe erhalten. Beim Kochen mit Zinkstaub wird die alkoh. Lösung entfärbt, färbt sich aber wieder an der Luft roth.

Azonaphtalin $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_7$ kann nicht aus Nitronaphtalin durch Reduction mit alkoh. Kali erhalten werden (vgl. S. 598); es entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Nitronaphtalin mit Kalk oder Zinkstaub und schmilzt bei 280°.

β-Naphtylamin $C_{10}H_7.NH_2$ ist zuerst aus Nitro-α-bromnaphtalin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten worden und wird leicht durch Erhitzen von β-Naphtol mit Chlorzinkammoniak (v. S. 557) auf 210° gewonnen (neben Dinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2NH$). Es entsteht ferner auch beim Einleiten von NH_3-Gas in erhitzes β-Naphtol; ähnlich wird beim Erhitzen von β-Naphtol mit HCl-Anilin Phenylnaphtylamin $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$, gebildet.

Das β-Naphtylamin krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 112°. Es ist geruchlos und wird durch Oxydationsmittel nicht gefärbt.

Das durch Nitriren von Acet-β-naphtylamin erhaltene **Nitro-β-naphtylamin** $C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup NO_2\,(1)\\ \diagdown NH_2\,(2)\end{matrix}$ schmilzt bei 123,5° und giebt beim Kochen mit Natronlauge Nitro-β-naphtol.

Diamidonaphtaline $C_{10}H_6(NH_2)_2$, **Naphtylendiamine**, sind durch Reduction der Dinitro- und Nitroamidonaphtaline und durch Spaltung von Amidoazonaphtalinen (v. S. 601) erhalten worden. Die (1, 4)-Verbindung, aus (1, 4)-Nitronaphtalin, giebt durch Oxydation leicht Naphtochinon.

Beim Erwärmen von Naphtalin (4 Th.) mit Schwefelsäure (3 Th.) bis 80° entstehen α- und **β-Naphtalinsulfosäure** $C_{10}H_7.SO_3H$, welche man mittelst der Baryum- oder Bleisalze trennt (Ber. 3, 166); die Salze der α-Säure sind in Wasser weit leichter löslich als die der β-Säure. Die freien Säuren sind krystallinisch und leicht zerfliesslich. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure geht die α-Säure in die β-Säure über (ähnlich der Orthophenolsulfosäure); letztere entsteht daher bei höherer Temperatur (160°) ausschliesslich.

Die α-Säure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200⁰ in Naphtalin und Schwefelsäure, während die β-Säure unverändert bleibt. Das Chlorid der α-Säure $C_{10}H_7.SO_2Cl$ ist in Aether leichter löslich und schmilzt bei 66⁰, das Chlorid der β-Säure bei 76⁰; beide krystallisiren in glänzenden Blättchen. Durch Zink und Schwefelsäure entstehen aus ihnen Mercaptane $C_{10}H_7.SH$.

Bei längerem Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen zwei **Naphtalin-disulfosäuren** $C_{10}H_6(SO_3H)_2$, aus welchen durch Destillation mit Cyankalium zwei Dicyanide $C_{10}H_6(CN)_2$ erhalten werden.

Phenolderivate.

In den Phenolen des Naphtalins sind die Hydroxyle weit reactionsfähiger als in den Benzolphenolen; mit NH_3 bilden sie leicht Amidonaphtaline (s. S. 557), beim Erhitzen mit Alkoholen und Salzsäure entstehen Naphtolaether (s. Ber. **15**, 1427).

α-Naphtol $C_{10}H_7.OH$ entsteht aus α-Naphtylamin mittelst der Diazoverbindung und durch Schmelzen von α-Naphtalinsulfosäure mit Alkalien. Sehr bemerkenswerth ist seine Bildung aus Phenylisocrotonsäure (S. 837). Es ist in heissem Wasser nur schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Nadeln und riecht phenolartig; schmilzt bei 95⁰, siedet bei 278—280⁰ und ist leicht flüchtig. Eisenchlorid fällt aus der wässerigen Lösung violette Flocken von Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$. Die Acetylverbindung $C_{10}H_7.O.C_2H_3O$ schmilzt bei 46⁰; der Aethylaether $C_{10}H_7.O.C_2H_5$ siedet bei 270⁰.

Durch Oxydation der sog. Nitroso-α-naphtole (S. 846) mit Ferridcyankalium entstehen zwei **Nitro-α-naphtole** $C_{10}H_6(NO_2).OH$, α- und β-, welche auch aus den zwei Nitro-α-naphtylaminen durch Kochen mit Alkalilauge gebildet werden (v. S. 619). Die α-Nitroverbindung (1, 4) schmilzt bei 164⁰; ihr Natriumsalz fand als *Campobellogelb* Anwendung. Durch Reduction entsteht aus ihr **Amido-α-naphtol** $C_{10}H_6(NH_2).OH$ (1, 4), das durch Eisenchlorid zu α-Naphtochinon oxydirt wird.

β-Nitro-α-naphtol (1, 2) ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und schmilzt bei 128⁰ (Ber. **15**, 1815).

Dinitro-α-naphtol $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf α-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure, die beiden Nitro-α-naphtole und auf α-Naphtylamin. Man gewinnt es aus der α-Naphtolsulfosäure durch Erwärmen mit gew. Salpetersäure. Es ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in feinen gelben Nadeln und schmilzt bei 138⁰. Es zerlegt kohlensaure Alkalien und bildet mit 1 Aeq.

der Basen gelbe Salze, die Seide schön goldgelb färben. Das Natriumsalz $C_{10}H_5(NO_2)_2.ONa + H_2O$ findet in der Färberei als *Naphtalingelb* (Martiusgelb) Anwendung. Das Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfosäure $C_{10}H_4(NO_2)_2\begin{cases}SO_3K\\OK\end{cases}$, welche durch Nitriren von Naphtoltrisulfosäure gewonnen wird, bildet das technische *Naphtolgelb*.

Durch weiteres Nitriren von Dinitronaphtol mit Salpeterschwefelsäure entsteht **Trinitronaphtol** $C_{10}H_4(NO_2)_3.OH$, das aus Eisessig in gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirt und bei 177° schmilzt. Seine Salze färben ähnlich dem Naphtalingelb.

β-Naphtol $C_{10}H_7.OH$, aus β-Naphtalinsulfosäure und β-Naphtylamin, ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in kleinen Blättchen, schmilzt bei 122°, siedet bei 286° und ist leicht flüchtig. Durch Eisenchlorid wird die Lösung grünlich gefärbt und scheidet Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$, bei 216° schmelzend, ab. Die Acetylverbindung schmilzt bei 60°.

Durch Oxydation des sog. Nitroso-β-Naphtols (S. 846) entsteht **α-Nitro-β-Naphtol** $C_{10}H_6(NO_2).OH$, das auch aus Nitro-β-naphtylamin durch Kochen mit Natronlauge gebildet wird; braune Blättchen, die bei 103° schmelzen. **Dinitro-β-Naphtol** $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$ entsteht aus β-Naphtol durch Nitriren in alkoh. Lösung und aus β-Naphtylamin (Ber. **17**, 1171) und schmilzt bei 195°.

Amido-β-naphtol $C_{10}H_6(NH_2).OH$ (1, 2) entsteht durch Reduction von Nitro-β-naphtol (1, 2) mit Zinn- und Salzsäure, ferner aus β-Naphtolorange (s. u.) oder von Benzolazo-β-naphtol durch Spaltung mit Zinn und Salzsäure (Ber. **16**, 2861). Es bildet weisse glänzende Krystallblätter, löst sich in Aether mit prachtvoll violetter Fluorescenz, in Ammoniak mit gelber Farbe, die an der Luft dunkelbraun wird. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung bildet es β-Naphtochinon.

Fügt man zu der Lösung von Diazobenzolsulfosäure β-Naphtol in alk. Lösung, so entsteht **β-Naphtol-azobenzolsulfosäure** $C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_4.SO_3H$, deren Natriumsalz das sog. *β-Naphtolorange* Tropäolin OOO des Handels bildet. Die Diazogruppe stellt sich hierbei in die Orthostellung zum Hydroxyl (s. S. 601); durch Zinn und Salzsäure wird die Azosulfosäure in Amido-β-Naphtol (1, 2) und Sulfanilsäure gespalten. Durch Paarung von Diazonaphtalinsulfosäure (S. 841) und β-Naphtol (s. S. 600) entsteht **β-Naphtol-azonaphtalinsulfosäure** $C_{10}H_6(OH).N_2.C_{10}H_6.SO_3H$ deren Natriumsalz, das sog. *Echtroth* oder *Rocellin* darstellt, das als Ersatz für Orseille und Cochenille dient. Mit β-Naphtolorange

(s. o.) gemengt bildet es das sog. *rouge français*. Durch Paarung von β-Naphtol mit Azobenzol-diazosulfosäuren entstehen die *Biebericher Scharlache* (s. S. 606).

Durch Lösen von β-Naphtol in Schwefelsäure entsteht eine **β-Naphtolsulfosäure** $C_{10}H_6(OH).SO_3H$, deren Na-Salz das *Croceïngelb* darstellt. Durch Paarung derselben mit Azobenzoldiazosulfosäure (s. o.) entsteht *Croceïnscharlach* (Ber. **15**, 1352).

Dioxynaphtaline $C_{10}H_6(OH)_2$. Von den 10 möglichen Isomeren sind 6 bekannt; unter ihnen seien die den zwei Naphtochinonen entsprechenden erwähnt.

α-Hydronaphtochinon (1, 4) entsteht aus α-Naphtochinon beim Kochen mit HJ-Säure und Phosphor. Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und schmilzt bei 173°. Durch Chromsäure wird es leicht wieder zu α-Naphtochinon oxydirt.

β-Hydronaphtochinon (1, 2) scheidet sich beim Stehen der Lösung von β-Naphtochinon in wässeriger schwefliger Säure in silberglänzenden Blättchen, die gegen 60° schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelber Färbung, die an der Luft intensiv grün wird.

α-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$, welches ganz dem gew. Benzochinon (S. 650) entspricht, entsteht durch Oxydation von α-Naphtylamin, Nitro-α-naphtol, Diamidonaphtalin (1, 4) und Amido-α-naphtol (1, 4) mit Chromsäuremischung (v. Ber. **14**, 1795); ferner von Naphtalin mit CrO_3 in Eisessiglösung. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben rhombischen Tafeln und schmilzt bei 125°. Es ist dem gew. Chinon ganz ähnlich, besitzt den stechenden Chinongeruch, ist leicht flüchtig und geht mit Wasserdampf leicht über. Durch Salpetersäure wird es zu Phtalsäure oxydirt.

α-Naphtochinonchlorimid $C_{10}H_6\langle{}^{O}_{NCl}$, aus HCl-Amido-$\alpha$-naphtol durch Chlorkalklösung entstehend (s. S. 654), bildet braune Nadeln und schmilzt bei 85°. Mit Dimethylanilin bildet es α-Naphtolblau (s. S. 655).

Das sog. **β-Naphtochinon** $C_{10}H_6O_2$ entsteht durch Oxydation von Amido-β-naphtol $C_{10}H_6(NH_2).OH$ (1, 2) mit Chromsäuremischung (Ann. **211**, 49). Krystallisirt aus Aether oder Benzol in orangefarbenen Blättchen und zersetzt sich bei 115—120°. Es unterscheidet sich von den wahren Chinonen (v. S. 650) durch seine Geruchlosigkeit und Nichtflüchtigkeit, ist dem Anthrachinon und noch mehr dem Phenanthrenchinon (S. 849) sehr ähnlich und muss gleich letzterem als ein Orthodiketon

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO\\CH:CH\end{matrix}>$$

aufgefasst werden. Dem entsprechend verbindet es sich mit 1 und 2 Mol. $H_2N.OH$ zu den sog. Nitrosonaphtolen (s. u.). Es löst sich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe, die beim Schütteln der Lösung mit Luft dunkel wird. Durch schweflige Säure wird es schon bei gew. Temperatur zu β-Naphtohydrochinon reducirt. Durch Chamäleonlösung wird es zu Phtalsäure oxydirt.

Die sog. **Nitrosonaphtole**, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die beiden Naphtole erhalten werden (s. S. 627), stellen Isonitrosoverbindungen oder Acetoxime von Diketonen dar:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ \quad | \\CO.C(N.OH)\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ \quad\quad\overline{\quad\quad}\\C(N.OH).CO\end{matrix}$$

β-Nitroso-α-naphtol **α-Nitroso-β-naphtol.**

Aus α-Naphtol entstehen zwei isomere Nitrosokörper, α- und **β-Nitroso-α-naphtol**, ersteres schmilzt unter Zersetzung gegen 165°, letzteres gegen 145°. **α-Nitroso-β-naphtol** entsteht auch aus β-Naphtochinon mit Hydroxylamin und schmilzt bei 109°. Letzteres giebt beim Erhitzen mit HCl-Hydroxylamin, ebenso wie β-Nitroso-α-naphtol ein und dasselbe Product $C_{10}H_6N_2O$, welches als Anhydrid der Diisonitrosoverbindung aufzufassen ist (s. Ber. 17, 803).

Dioxynaphtochinon $C_{10}H_4(O_2)(OH)_2$, **Naphtalizarin**, welches dem Anthracen-alizarin entspricht, entsteht aus α-Dinitronaphtalin durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Zink. Es sublimirt in rothen Nadeln mit grünem Metallglanz, löst sich in Alkohol mit rother, in Ammoniak mit hellblauer Farbe und giebt ähnlich dem Alizarin mit Baryt- und Kalkwasser violettblaue Niederschläge.

Durch Destillation der Alkalisalze der Naphtalinsulfosäuren oder der Phosphorsäureester der Naphtole mit Cyankalium (s. S. 680) entstehen die entsprechenden Cyanide oder Nitrile.

α-Cyannaphtalin $C_{10}H_7.CN$ ist auch aus Naphtylformamid $C_{10}H_7.NH.COH$ (aus oxalsaurem Naphtylamin) erhalten worden (vgl. S. 570). Es ist in Alkohol leicht löslich, bildet flache Nadeln, schmilzt bei 37,5° und destillirt bei 298°. Das **β-Cyannaphtalin**, aus β-Naphtalinsulfosäure, krystallisirt in gelben Prismen, schmilzt bei 61° und destillirt bei 304°.

In gleicher Weise sind aus den zwei Naphtalin-disulfosäuren zwei **Naphtalindicyanide** $C_{10}H_6(CN)_2$ erhalten worden. Beide sublimiren in glänzenden Nadeln; die α-Verbindung schmilzt bei 268°

und ist in den gew. Lösungsmitteln fast unlöslich, das β-Dicyanid löst sich in heissem Alkohol und schmilzt bei 297°.

Durch Verseifen der Cyannaphtaline mit alkoholischem Kali entstehen Naphtalincarbonsäuren.

α-**Naphtoësäure** $C_{10}H_7.CO_2H$, aus α-Cyannaphtalin, entsteht auch durch Schmelzen von α-naphtalinsulfosaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium, und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Bromnaphtalin mit Chlorkohlensäureester. Sie bildet feine, bei 160° schmelzende Nadeln, ist in heissem Wasser nur schwer löslich, leicht in heissem Alkohol. Mit Baryt destillirt zerfällt sie in Naphtalin und CO_2.

Ihr Aethylester ist eine bei 309° siedende Flüssigkeit. Das Chlorid $C_{10}H_7.COCl$ siedet bei 297°.

β- oder **Isonaphtoësäure** $C_{10}H_7.CO_2H$, aus β-Cyannaphtalin, krystallisirt aus heissem Wasser in langen seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 182°.

Eine **Dihydronaphtoësäure** $C_{10}H_7(H_2).CO_2H$ ist synthetisch aus Benzylacetessigester erhalten worden (s. S. 836); durch Oxydation bildet sie Phtalsäure.

α-**Naphtoylameisensäure** $C_{10}H_7.CO.CO_2H$, aus α-Naphtoylchlorid mittelst des Cyanides erhalten (v. S. 707), schmilzt bei 113° und bildet durch Reduction α-**Naphtylessigsäure** $C_{10}H_7.CH_2.CO_2H$, welche bei 131° schmilzt und durch Abspaltung von CO_2 β-Methylnaphtalin giebt.

Oxynaphtoësäuren $C_{10}H_6(OH),CO_2H$, Naphtolcarbonsäuren, entstehen aus den zwei Naphtolen durch Einwirkung von CO_2 und Natrium; ferner aus Sulfonaphtoësäuren durch Schmelzen mit Alkalien; es sind so 6 Isomere erhalten worden.

Napthalindicarbonsäuren $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. Von den 10 möglichen Isomeren sind 6 bekannt. Die durch Oxydation von Acenaphten und Acenaphtylen (S. 839) mittelst Chromsäuremischung entstehende sog. **Naphtalsäure** zerfällt bei 140—150° (ähnlich der Phtalsäure) ohne zu schmelzen in Wasser und ihr Anhydrid $C_{10}H_6(CO)_2O$, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 266° schmilzt. Beim Glühen mit Kalk zerfällt die Säure in CO_2 und Naphtalin.

Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

Das Phenanthren (v. S. 835) findet sich im Steinkohlentheer und in dem sog. Stubb, einer bei der Destillation von Quecksilbererzen in Idria gewonnenen Masse (neben Fluor-

anthen). Es entsteht synthetisch (neben Diphenyl, Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen) aus verschiedenen Benzolverbindungen, wenn man ihre Dämpfe durch eine glühende Röhre leitet, — so aus Toluol, Stilben, Diphenyl und Aethylen, aus Dibenzyl und Orthoditolyl:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CH_2 \\ \text{Dibenzyl} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_4.CH_3 \\ | \\ C_6H_4.CH_3 \\ \text{o-Ditolyl} \end{array} \quad \text{geben} \quad \begin{array}{c} C_6H_4.CH \\ | \quad \| \\ C_6H_4.CH \\ \text{Phenanthren} \end{array} + 2H_2$$

Ferner durch Einwirkung von Natrium auf Orthobrombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$ (neben Anthracen, s. S. 823).

Man gewinnt das Phenanthren aus dem Rohanthracen, indem man zunächst die bei 320—350° siedende Fraction abscheidet, weiter durch Destillation einengt und aus Alkohol krystallisirt, wobei sich zunächst das Anthracen abscheidet. In ganz reinem Zustande erhält man das Phenanthren aus seiner Pikrinsäureverbindung, oder durch Oxydation mit Chromsäuremischung, wobei das Anthracen zuerst angegriffen wird (s. Ann. **196**, 34).

Das Phenanthren krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen oder Tafeln, schmilzt bei 99°, siedet bei 340° und sublimirt leicht. Es löst sich bei 14° in 50 Th., beim Kochen in 10 Th. Alkohol (von 95%), sehr leicht in Aether und Benzol. Die Lösungen fluoresciren bläulich. Die Pikrinsäureverbindung $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ scheidet sich beim Mengen der alkoh. Lösungen in gelben Nadeln aus und schmilzt bei 144°. Beim Kochen mit Chromsäuremischung wird Phenanthren zu Phenanthrenchinon, sodann zu Diphensäure oxydirt.

Das Phenanthren muss seiner Bildung nach aus Dibenzyl und aus Orthobrombenzylbromid (s. o.) als ein Diphenylderivat aufgefasst werden, in welchem 2 Orthostellen der zwei Benzolringe durch die Gruppe C_2H_2 verbunden sind; letztere bildet daher mit 4 C-Atomen der zwei Benzolringe einen dritten normalen Benzolring. Das durch Oxydation des Phenanthrens entstehende sog. Phenanthrenchinon ist als ein Orthodiketon aufzufassen (v. S. 650), da es durch weitere Oxydation Diphensäure (S. 783) bildet, in welcher die beiden Carboxyle in zwei Orthostellungen des Diphenyls eingefügt sind:

$$\begin{array}{c} C_6H_4.CH \\ | \quad \| \\ C_6H_4.CH \\ \text{Phenanthren} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_4.CO \\ | \quad | \\ C_6H_4.CO \\ \text{Phenanthrenchinon} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \\ \text{Diphensäure.} \end{array}$$

Durch Erhitzen von Phenanthren mit HJ-Säure und Phosphor

entstehen Wasserstoff-additionsproducte, von denen das **Tetrahydrür** $C_{14}H_{14}$ eine bei 310° siedende Flüssigkeit bildet, die in der Kälte erstarrt. Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsproducte, von denen das Octochlorderivat bei 270—280° schmilzt und durch weitere Chlorirung (vgl. S. 543) in Hexachlorbenzol C_6Cl_6 und CCl_4 gespalten wird. Mit Brom verbindet sich Phenanthren in CS_2-Lösung zu dem **Dibromide** $C_{14}H_{10}.Br_2$, das bei 98° unter Zersetzung schmilzt und leicht in HBr und **Bromphenanthren** $C_{14}H_9Br$ gespalten wird. Letzteres schmilzt bei 63° und wird durch Chromsäure zu Phenanthrenchinon oxydirt.

Durch Einwirkung von gew. Salpetersäure auf Phenanthren entstehen 3 **Nitrophenanthrene** $C_{14}H_9(NO_2)$, welche durch Reduction 3 **Amidophenanthrene** $C_{14}H_9(NH_2)$ bilden.

Beim Erwärmen von Phenanthren mit Schwefelsäure entstehen zwei **Phenanthrensulfosäuren** $C_{14}H_9.SO_3H$, aus denen durch Destillation mit Blutlaugensalz zwei Cyanide $C_{14}H_9.CN$ erhalten worden sind, die die entsprechenden Carbonsäuren bilden.

Das sog. **Phenanthrenchinon** $C_{14}H_8O_2$, ein Orthodiketon (s. o.) entsteht durch Einwirkung von CrO_3 auf Phenanthren in Eisessig-lösung, leichter durch Erwärmen mit Chromsäuremischung (Ann. **196**, 38). Es krystallisirt aus Alkohol in langen orangegelben Nadeln, schmilzt bei 198° und destillirt unzersetzt. In heissem Wasser und kaltem Alkohol ist es wenig löslich, leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgrüner Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt. Fügt man zu der Lösung in Eisessig, Thiotolen-haltiges Toluol und Schwefelsäure, so entsteht eine blaugrüne Färbung (s. S. 514).

Aehnlich dem β-Naphtachinon ist das Phenanthrenchinon geruchlos, mit Wasserdampf nicht flüchtig und wird durch schweflige Säure leicht reducirt. Gleich letzterem verbindet es sich mit 1 und 2 Mol. $H_2N.OH$ zu ganz entsprechenden Isonitrosoverbindungen (s. S. 846). Als Keton verbindet es sich ferner mit primärem Natriumsulfit zu einer krystallinischen Verbindung $C_{14}H_8O_2.SO_3HNa + 2H_2O$, aus der es durch Alkalien oder Säuren wieder abgeschieden wird. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung oder beim Kochen mit alkoh. Kali wird Phenanthrenchinon zu Diphensäure oxydirt; beim Glühen mit Natronkalk entstehen Diphenylenketon (S. 784), Fluoren und Diphenyl. Beim Kochen mit wässeriger Natronlauge entstehen Diphenylenglycolsäure (S. 785), Fluorenalkohol und Diphenylenketon. Mit Zinkstaub geglüht bildet es Phenanthren.

Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit conc. schwefliger Säure wird es zu **Dioxyphenanthren** $C_{14}H_8(OH)_2$ (Phenanthren-hydro-

chinon) reducirt, das aus heissem Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, sich an der Luft bräunt und wieder zu Phenanthrenchinon oxydirt. Seine Diacetylverbindung krystallisirt aus Benzol in Tafeln und schmilzt bei 202°.

Durch Verseifen der zwei Phenanthrencyanide entstehen zwei **Phenanthrencarbonsäuren** $C_{15}H_{20}O_2$:

$$\alpha)\ \begin{array}{c} C_6H_4.CH \\ | \quad\ \ \| \\ CO_2H.C_6H_3.CH \end{array} \quad \text{und} \quad \beta)\ \begin{array}{c} C_6H_4.CH \\ | \quad\ \| \\ C_6H_4.C.CO_2H \end{array}$$

Die α-Säure schmilzt bei 266° und wird durch Chromsäure zu Phenanthrenchinoncarbonsäure $C_{14}H_7(O_2).CO_2H$ oxydirt; die β-Säure schmilzt bei 251° und giebt Phenanthrenchinon.

Ausser den beschriebenen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers: Naphtalin $C_{10}H_8$ (bei 218°), Methylnaphtalin $C_{11}H_{10}$ (bei 218°), Acenaphten $C_{12}H_{10}$ (278°), Fluoren $C_{13}H_{20}$ (305°), Phenanthren $C_{14}H_{10}$ (340°) und Anthracen $C_{14}H_{10}$ (360°) — sind aus dem über 360° siedenden sog. Rohphenanthren noch Fluoranthen $C_{15}H_{10}$, Pyren $C_{16}H_{10}$ und Chrysen $C_{18}H_{12}$ abgeschieden worden.

In den zuerst übergehenden Antheilen finden sich hauptsächlich Fluoranthen und Pyren. Man trennt dieselben zunächst durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum; Fluoranthen siedet unter 60 mm Druck bei 250°, Pyren bei 260°. Die vollständige Trennung wird dann durch fractionirte Krystallisation ihrer Pikrinsäureverbindungen aus Alkohol erreicht (Ann. **200**, 1). Die höchst siedenden Antheile bestehen wesentlich aus Pyren und Chrysen, welche mittelst Schwefelkohlenstoff (das Pyren auflöst) und durch Krystallisation ihrer Pikrinsäureverbindungen getrennt werden können (Ann. **158**, 285 u. 299).

Pyren und Fluoranthen (Idryl) finden sich ferner in dem durch Destillation des Stubbs (S. 847) gewonnenen Stubbfett.

Fluoranthen $C_{15}H_{10}$, **Idryl**, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Tafeln, die bei 109—110° schmelzen, und ist in heissem Alkohol, Aether und CS_2 leicht löslich. In warmer Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe. Seine Pikrinsäure-verbindung $C_{15}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3OH$ bildet röthlichgelbe Nadeln, ist in Aether schwer löslich und schmilzt bei 182°. In rauchender Salpetersäure löst es sich zu der Trinitroverbindung $C_{15}H_7(NO_2)_3$, die erst über 300° schmilzt. Durch Chromsäuremischung wird es zu **Fluoranthenchinon** $C_{15}H_8O_2$ oxydirt, das aus Alkohol in kleinen rothen Nadeln krystallisirt, bei 188° schmilzt und ähnlich dem Phenanthren sich in Alkalibisulfiten löst. Durch weitere Oxy-

dation bildet das Chinon (unter Abspaltung von CO_2) Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_2$, die in orangerothen Nadeln krystallisirt und bei 191^0 schmilzt. Durch Schmelzen mit KOH bildet sie Isodiphensäure (S. 784), beim Erhitzen mit Kalk zerfällt sie in CO_2 und Diphenylenketon.

Die Constitution des Fluoranthens und der Diphenylenketoncarbonsäure entspricht wahrscheinlich den Formeln (s. Ann. **200**, 20):



Fluoranthen Diphenylenketoncarbons.

Pyren $C_{16}H_{10}$ ist in heissem Alkohol schwer löslich (in 33 Th.), leicht in Aether, Benzol und CS_2) krystallisirt in farblosen Blättchen oder Tafeln und schmilzt bei 148^0. Die Pikrinsäure-verbindung krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln und schmilzt bei 222^0. Durch Chromsäuremischung wird es zu **Pyrenchinon** $C_{16}H_8O_2$ oxydirt, ein ziegelrothes Pulver, das in rothen Nadeln sublimirt. In Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe.

Chrysen $C_{18}H_{12}$ ist gewöhnlich gelb gefärbt (daher der Name), kann aber durch Einwirkung verschiedener Reagentien ganz farblos erhalten werden. Es ist in Alkohol, Aether, CS_2 sehr schwer löslich, ziemlich leicht in heissem Benzol und Eisessig, schmilzt bei 250^0 und siedet bei 436^0. Es krystallisirt und sublimirt in silberweissen Blättchen, die intensiv violett fluoresciren. Die Pikrinsäure-verbindung krystallisirt aus heissem Benzol in rothen Nadeln und wird durch Alkohol zerlegt. Beim Erwärmen mit CrO_3 und Eisessig wird es zu sog. **Chrysochinon** $C_{18}H_{10}O_2$, (einem Diketon) oxydirt, das in rothen Nadeln krystallisirt, bei 235^0 schmilzt und sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst; durch Wasser wird aus der Lösung wieder Chrysochinon gefällt. Als Keton verbindet es sich mit primärem Natriumsulfit. Durch schweflige Säure wird es zu dem Hydrochinon $C_{18}H_{10}(OH)_2$ reducirt. Beim Destilliren mit Natronkalk bildet Chrysochinon den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ (Phenylnaphtalin $C_{10}H_7.C_6H_5$) — ähnlich wie aus Phenanthrenchinon Diphenyl entsteht (S. 848).

Synthetisch entsteht das Chrysen aus Benzylnaphtylketon $C_6H_5.CH_2.CO.C_{10}H_7$ (aus Phenylessigsäurechlorid $C_6H_5.CH_2.COCl$ und Naphtalin mit $AlCl_3$), wenn man letzteres durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor in den Kohlenwasserstoff $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$ überführt und diesen durch eine rothglühende Röhre destillirt, — ähnlich wie aus Dibenzyl Phenanthren gebildet wird:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ \quad\;\; | \\ C_{10}H_7.CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4.CH \\ \quad\;\; | \quad \| \\ C_{10}H_6.CH \end{array} + 2H_2.$$

Das Chrysen besteht daher wahrscheinlich aus 4 unsymmetrisch condensirten Benzolkernen.

Im Theer von harzreichen Nadelhölzern und in einigen Erdharzen findet sich ein **Reten** genannter Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$, der in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich ist, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 98° schmilzt, gegen 390° siedet und mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. Seine Pikrinsäureverbindung krystallisirt in orangegelben Nadeln und schmilzt bei 123°. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet Reten Phtalsäure, Essigsäure und sog. Dioxyresisten $C_{16}H_{14}O_2$ — ein rothes Pulver, das in orangegelben Nadeln krystallisirt, bei 194° schmilzt und leicht sublimirt. In Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgrüner Farbe. Mit Zinkstaub destillirt bildet das Dioxyresisten den Kohlenwasserstoff Resisten $C_{10}H_{14}$, der bei 57° schmilzt (s. Ber. 17, 455 u. 696).

Aehnliche in Braunkohlenlagern und Nadelhölzern vorkommende Kohlenwasserstoffe sind **Schererit** und **Fichtelit**. Das in Quecksilbererz von Idria vorkommende **Idrialin** besitzt die Formel $C_{40}H_{28}O$.

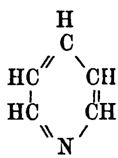
Durch Destillation von Braunkohlenpech und Petroleumrückständen ist ein **Picen** genannter Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{14}$ erhalten worden. Er ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am besten in rohem Cumol, krystallisirt in blau fluorescirenden Blättern, schmilzt bei 338° und siedet bei 519°. In Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe; durch Chromsäure wird er zu einem orangerothen Chinon oxydirt.

Gruppe des Pyridins und Chinolins.

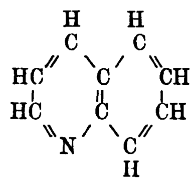
Das Pyridin C_5H_5N und das Chinolin C_9H_7N sind zwei basische Körper, welche ein besonderes Interesse beanspruchen, da sie als die Stammsubstanzen vieler Alkaloïde erkannt worden sind. Sie sind in ihrem Gesammtverhalten den Benzolverbindungen sehr ähnlich. Indem in ihnen der Wasserstoff durch Alkyle (namentlich Methyle) ersetzt wird, deriviren von ihnen eine Reihe von homologen Verbindungen — die Pyridin- und Chinolinbasen, wie $C_5H_4(CH_3)N$ und $C_5H_3(CH_3)_2N$, aus welchen durch Oxydation der Methyle Säuren (Mono-, Di- und Tricarbonsäuren) entstehen. Aus letzteren werden durch Abspaltung der Carboxyle wieder die beständigen Stammkerne, Pyridin und Chinolin, regenerirt.

Dieses, den Benzolkörpern analoge Verhalten findet in der Constitution des Pyridins und Chinolins Erklärung. Beide enthalten eine aus 5 C-Atomen und einem N-Atom bestehende geschlossene Kette, die sich durch besondere Beständigkeit auszeichnet, — ähnlich wie den Pyrrol- und Indolkörpern eine aus 4 C-Atomen und einem N-Atom bestehende Gruppe zu Grunde liegt (v. S. 514 u. 764).

Das Pyridin C_5H_5N kann als ein Benzol aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist, während das Chinolin C_9H_7N in gleicher Weise vom Naphtalin $C_{10}H_8$ derivirt:



Pyridin



Chinolin.

Die Constitution des Chinolins ist durch zahlreiche synthetische Bildungsweisen sicher festgestellt (s. S. 864); diejenige des Pyridins wird aus seiner Bildung aus dem Chinolin erschlossen. Letzteres giebt durch Oxydation, indem der Benzolkern zerstört wird (ähnlich wie beim Naphtalin, s. S. 838) die $\alpha\beta$-Pyridindicarbonsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$, aus welcher durch Abspaltung von $2CO_2$ Pyridin gebildet wird. Die bis jetzt bekannten synthetischen Bildungsweisen der Pyridine (S. 854) lassen die Constitution des Pyridinkerns nicht deutlich hervortreten, stehen aber mit der aus dem Chinolin abgeleiteten Constitution durchaus in Uebereinstimmung.

Ueber die Annahme, dass im Pyridin wie auch im Chinolin (bei derselben ringförmigen Verkettung) das N-Atom mit 3 C-Atomen verbunden ist s. Ber. **16**, 1974 u. 2063, **17**, 1521).

Da in den Pyridin- und Chinolinbasen das Stickstoffatom mit 3 Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist, so sind dieselben tertiäre Amine, die sich mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden vereinigen. Ferner folgt aus den angenommenen Structurformeln, dass die Pyridin- und Chinolinderivate befähigt sind, ähnlich dem Benzol, Wasserstoffadditionsproducte zu bilden; so entsteht aus Pyridin ein Hexahydrür $C_5H_5(H_6)N$, das mit dem Alkaloïde Piperidin $C_5H_{11}N = C_5H_{10}:NH$ identisch ist und durch Oxydation wieder in Pyridin übergeführt

wird. In gleicher Weise leiten sich aus den Structurformeln die möglichen Isomerien der Derivate ab, die durch die vorliegenden Thatsachen völlig bestätigt werden (s. S. 856).

---

1. Pyridingruppe $C_nH_{2n-5}N$.

Pyridin C_5H_5N.

Picoline $C_6H_7N = C_5H_4(CH_3)N$ Methylpyridine
Lutidine $C_7H_9N = C_5H_3(CH_3)_2N$ Dimethylpyridine
Collidine $C_8H_{11}N = C_5H_2(CH_3)_3N$ Trimethylpyridine.

Ferner sind aus dem Steinkohlentheer die noch nicht näher untersuchten homologen Basen: Parvolin $C_9H_{13}N$ (bei 188° siedend), Corindin $C_{10}H_{15}N$ (bei 211°) und Rubidin $C_{11}H_{17}N$ (bei 230°) abgeschieden worden.

Die Pyridinbasen entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen und finden sich zugleich mit den Chinolinbasen im Steinkohlentheer (neben den isomeren Anilinen) und namentlich im Knochenöl.

Zur Gewinnung der Pyridinbasen aus dem Knochenöl (s. S. 516) concentrirt man die verdünnte schwefelsaure Lösung (wobei mitgelöstes Pyrrol sich verflüchtigt oder verharzt), scheidet durch conc. Natronlauge die Pyridinbasen ab, entwässert sie mit festem Aetznatron und unterwirft sie der fractionirten Destillation (Ber. 12, 1989). Ueber die Pyridinbasen des Steinkohlentheers s. Ber. 16, 2977.

Ferner werden die Pyridine, neben Chinolinbasen, aus Alkaloiden (namentlich Cinchonin) durch Destillation mit Aetzkali gebildet, oder durch Oxydation der Chinolinbasen und Alkaloïde zu Pyridincarbonsäuren, wie $C_5H_3N(CO_2H)_2$, welche durch Abspaltung von CO_2 (s. o.) Pyridine geben.

Synthetische Bildungsweisen der Pyridine:

α-Methylpyridin $C_5H_4(CH_3)N$ entsteht durch Erhitzen von Acroleïnammoniak $C_6H_9.NO$ durch Abspaltung von Wasser (s. S. 197) oder durch Erhitzen von Tribromallyl mit alkoh. NH_3 auf 250°:

$$2C_3H_5Br_3 + NH_3 = C_5H_4(CH_3)N + 6HBr.$$

Trimethylpyridin $C_5H_2(CH_3)_3N$ (Aldehydin, S. 858) entsteht aus Aethylenchlorid oder -bromid mit alkoh. NH_3, oder aus Aldehyd durch Erhitzen des zunächst gebildeten Oxytetraldins (s. S. 197).

β-Methylpyridin entsteht aus Glycerin und Acetamid (oder anderen Amiden) beim Erhitzen mit P_2O_5 (Ber. 15, 528).

Chlor- und Brompyridin C_5H_4BrN entstehen durch Erhitzen von Pyrrolkalium C_4H_4NK mit $CHCl_3$ und $CHBr_3$ (s. S. 515). Pyridin, γ-Oxypyridin $C_5H_4(OK)N$ und Methylpyridin sind ferner aus den NH_3-Verbindungen von Chelidonsäure, Mekonsäure und Komensäure erhalten worden (s. S. 470).

Sehr bemerkenswerth ist die leichte Bildung von **Trimethyl-dihydropyridin-dicarbonsäureester** $C_5H_2N(CH_3)_3(CO_2R)_2$ beim Erwärmen von Acetessigester mit Aldehydammoniak:

$$2CH_2{<}^{CO.CH_3}_{CO_2R} + CH_3.CH{<}^{OH}_{NH_2} = C_5(H_2)N\begin{cases}(CH_3)_3\\(CO_2R)_2\end{cases} + 3H_2O,$$

wobei der Stickstoff der NH_2-Gruppe zum eintretenden Aldehydradical sich in die Parastellung stellt (Ber. **17**. 1521). Durch Oxydation der Dihydroverbindung mit salpetriger Säure entsteht der Ester der normalen **Trimethyl-pyridindicarbonsäure** $C_5N(CH_3)_3(CO_2H)_2$, aus welcher durch successive Oxydation der Methyle und Abspaltung von CO_2 eine Reihe von Pyridincarbonsäuren gebildet werden (s. S. 862) (Ann. **215**, 1, Ber. **16**, 1946).

In analoger Weise entsteht aus Acetessigester (2 Mol.) mit Benzaldehyd und alkoh. Ammoniak der Dimethylphenyl-dihydropyridin-dicarbonsäureester $C_5H_2N(CH_3)_2(C_6H_5)(CO_2R)_2$, aus welchem durch Oxydation der Methyle und Abspaltung von $5CO_2$ γ-Phenylpyridin $C_5H_4(C_6H_5)N$ gebildet wird (s. Ber. **16**, 1604 u. **17**, 1515).

Die Pyridinbasen sind farblose Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch. Das Pyridin C_5H_5N mischt sich mit Wasser; die Löslichkeit der höhern Glieder nimmt rasch ab. Mit einem Aeq. der Säuren bilden sie krystallinische Salze. Durch Kochen mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung werden sie nur schwierig angegriffen, wodurch sie leicht von den isomeren Anilinen unterschieden werden können. Dagegen werden in den homologen Pyridinen durch Chamäleonlösung die Alkyle zu Carboxylen oxydirt.

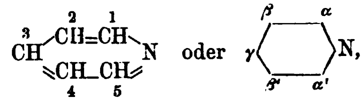
Als tertiäre Basen vereinigen sich die Pyridine mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden. Die aus letzteren durch Silberoxyd gebildeten Ammoniumhydroxyde erleiden beim Erhitzen eine complicirte Zersetzung. (Ueber das Verhalten der Ammoniumhydroxyde von Pyridincarbonsäuren s. Ber. **17**, 1027).

Erhitzt man die Ammoniumjodide mit NaOH, so entwickelt sich ein äusserst stechender Geruch — *Reaction auf Pyridinbasen* (Ber. **17**, 827). Mit nascirendem Wasserstoff vermögen einige Pyridine Hydrüre zu bilden (S. 853), deren Ammoniumhydroxyde durch weitere Reactionen in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff zerlegt werden (s. Piperidin und Coniin).

Durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 300° entsteht aus Pyridin normales Pentan C_5H_{12}, aus Collidin normales Octan (Ber. **16**, 591).

Durch Einwirkung von Natrium erleiden die Pyridine eine eigenthümliche Polymerisation unter Bildung von Dipyridinbasen.

Die aus dem Pyridin durch Ersetzung der Wasserstoffatome entstehenden Derivate können in ihren möglichen Isomerien aus der gegebenen Structurformel (S. 853) leicht abgeleitet werden und sind den Isomerien der Benzolderivate ganz analog. Bezeichnet man die 5 Wasserstoffatome oder die Affinitäten des Pyridinkerns mit Zahlen oder Buchstaben, entsprechend dem Schema



so sind die Stellungen 1 und 5, ferner 2 und 4 (ähnlich wie im Benzol) gleichwerthig (vgl. S. 523). Erstere kann man als Ortho-, letztere als Meta-stellungen bezeichnen, — während der nur einmal vorhandene Ort 3 der Parastellung des Benzols entspricht. Es ergiebt sich hieraus, dass die Monoderivate des Pyridins $C_5H_4(X)N$ in je 3 Isomeren existiren können, während von den Biderivaten $C_5H_3(X_2)N$ je 6 Isomere möglich sind. Es wird dies durch die Existenz von 3 Methyl-, Propyl- und Phenylpyridinen $C_5H_4(R)N$, von 3 Pyridinmonocarbonsäuren $C_5H_4(CO_2H)N$, von 6 Dicarbonsäuren etc. bestätigt. Man bezeichnet die Isomeren zweckmässig, entsprechend dem zweiten Schema, als α-, β- und γ-Derivate. Durch Oxydation der aus den 2 Naphtochinolinen erhaltenen zwei Phenylpyridinen $C_5H_4(C_6H_5)N$ α und β, und des dritten γ-Phenylpyridins ist es erwiesen, dass die α-Stellung dem Orte 1 (= 5), die β-Stellung dem Orte 2 (= 4), und die γ-Stellung dem Orte 3 entsprechen (Monatshefte f. Chem. IV, 437 und Ber. 17, 1518).

Die γ- oder p-Derivate des Pyridins sind, ähnlich den Paraderivaten des Benzols meist schwerer löslich und schmelzbar als die α- oder ortho-Derivate.

Das **Pyridin** C_5H_5N kann leicht aus dem Knochenöl gewonnen werden und entsteht aus allen Pyridincarbonsäuren durch Destillation mit Kalk. Es bildet eine scharf riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,986 bei 0^0, welche bei $116{,}7^0$ siedet. Sein HCl-Salz $C_5H_5N.HCl$ ist zerfliesslich und giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$. Durch Natriumamalgam oder besser Natrium und Alkohol wird es in das Hexahydrür Piperidin $C_5H_{11}N$ (S. 876) verwandelt, aus welchem umgekehrt durch Oxydation Pyridin gebildet wird.

Mit Alkyljodiden vereinigt sich Pyridin zu Ammoniumjodiden (s. S. 855). Mit Chloressigsäure verbindet es sich zu **Pyridinbetaïn** $C_5H_5N\begin{smallmatrix}\diagup CH_2.CO \\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix}$, das völlig dem gew. Betaïn (S. 334) entspricht.

Durch Einwirkung von Natrium auf Pyridin entsteht das polymere **Dipyridin** $C_{10}H_{10}N_2$, ein bei 286—290° siedendes Oel, das mit Chamäleon oxydirt Isonicotinsäure giebt. Zugleich entsteht in grösserer Menge p-**Dipyridyl** $C_{10}H_8N_2 = NC_5H_4.C_5H_4N$, das bei 304° destillirt, in langen Nadeln sublimirt und bei 114° schmilzt. Es stellt eine zweisäurige Base dar. Mit Chamäleon oxydirt bildet es Isonicotinsäure. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Isonicotin $C_{10}H_{14}N_2$, das bei 78° schmilzt (Ber. **16**, 423). Das isomere m-**Dipyridyl** $C_{10}H_8N_2$ entsteht aus m-Dipyridyldicarbonsäure (aus Phenanthrolin, S. 863), siedet bei 293° und bildet zerfliessliche Krystalle. Mit Chamäleon oxydirt giebt es Nicotinsäure. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht das dem Nicotin isomere Nicotidin $C_{10}H_{14}N_2$, das bei 288° siedet (Ber. **16**, 2521).

Chlor- und **Brompyridin** C_5H_4BrN sind aus Pyrrol erhalten worden (S. 855). Brompyridin und **Dibrompyridin** $C_5H_3Br_2N$ entstehen auch durch Bromiren von Pyridin und Acetylpiperidin (Ber. **16**, 587) und von Pyridinsulfosäure.

Beim Erhitzen von Pyridin mit conc. Schwefelsäure auf 330° oder mit rauchender Schwefelsäure (Ber. **17**, 763) entsteht β-**Pyridinsulfosäure** $C_5H_4N.SO_3H$, deren Baryumsalz $(C_5H_4N.SO_3)_2Ba + 4H_2O$ in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Destillation des Natriumsalzes mit Cyankalium entsteht β-**Cyanpyridin** $C_5H_4N.CN$, das in weissen Nadeln krystallisirt, bei 48–49° schmilzt und durch Verseifen Nicotinsäure bildet.

Oxypyridine $C_5H_4(OH)N$.

α-**Oxypyridin** (1) entsteht aus Oxychinolinsäure (S. 861) durch Destillation des Silbersalzes, schmilzt bei 107° und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt (Ber. **17**, 592). β-**Oxypyridin** (2) entsteht aus der Pyridinschwefelsäure durch Schmelzen mit Alkalien; es schmilzt bei 123° und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. γ-**Oxypyridin** (Pyridon) entsteht aus der Oxypicolinsäure (aus Komensäure) und aus Oxychinolinsäure (Ammonchelidonsäure) durch Abspaltung von CO_2; es schmilzt bei 148° und wird durch Eisenchlorid gelblich gefärbt (Ber. **17**, Ref. 169).

Ein **Dioxypyridin** $C_5H_3(OH)_2N$ (Pyrokomenaminsäure) entsteht aus der Dioxypicolinsäure (Komenaminsäure, S. 860) und krystallisirt aus Wasser in dicken Nadeln (Ber. **16**, 1373).

Von den *homologen Pyridinen* finden sich die methylirten in Knochenöl. Synthetisch können sie aus den mit

Alkyljodiden entstehenden Pyridinammoniumjodiden durch Erhitzen auf 300° gewonnen werden (Ber. **16**, 2059, **17**, 772):

$$C_5H_5N.C_2H_5J = C_5H_4(C_2H_5)N.HJ,$$

in analoger Weise wie aus den Alkylanilinen homologe Aniline entstehen (s. S. 559). Ebenso entstehen sie aus alkylirten Piperidinen durch Abspaltung von Wasserstoff (s. S. 876 u. Ber. **17**, 825).

Methylpyridine $C_5H_4(CH_3)N$, Picoline.

α- und **β-Methylpyridin** finden sich im Knochenöl und können mittelst ihrer $PtCl_4$-Verbindungen getrennt werden; β- ist aus Glycerin mit Acetamid erhalten worden (S. 854). Ersteres siedet bei 134° und bildet mit Chamäleon oxydirt Picolinsäure, letzteres siedet bei 140° und giebt Nicotinsäure. **γ-Methylpyridin** ist synthetisch aus Acroleïnammoniak und aus Tribromallyl erhalten worden (S. 854); seinem $PtCl_4$-Salz nach ist es verschieden von α- und β-Methylpyridin.

Dimethylpyridine $C_5H_3(CH_3)_2N$, Lutidine.

Zwei **Dimethylpyridine** finden sich in dem bei 150—170° siedenden Theile des Knochenöls. Mit Chamäleon oxydirt bilden sie Lutidinsäure resp. Isocinchomeronsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$ (Ber. **13**, 2422).

Aethylpyridine $C_5H_4(C_2H_5)N$.

α-Aethylpyridin entsteht neben γ- beim Erhitzen von Pyridinaethyljodid (s. o.), siedet bei 166° und giebt durch Oxydation Picolinsäure. **β-Aethylpyridin** ist aus Cinchonin und Brucin durch Erhitzen mit KOH erhalten worden, siedet bei 165° und giebt Nicotinsäure. **γ-Aethylpyridin**, neben α- entstehend, siedet bei 152° und giebt Isonicotinsäure (Ber. **17**, 772).

Trimethyl pyridine $C_5H_2(CH_3)_3N$, Collidine.

Verschiedene Collidine sind aus Knochenöl und durch Destillation von Cinchonin und anderen Alkaloiden mit KOH erhalten worden. Das aus Aldehydammoniak und Aethylidenchlorid erhaltene (s. S. 854) sog. **Aldehydin** siedet bei 180—182° und giebt durch partielle Oxydation mit Chromsäuremischung Picolindicarbonsäure $C_5H_2(CH_3)N(CO_2H)_2$. Das **Collidin**, aus synth. Collidindicarbonsäure $C_5(CH_3)_3N(CO_2H)_2$ durch Destillation mit Kalk entstehend, siedet bei 171—172°.

Propylpyridine $C_5H_4(C_3H_7)N = C_8H_{11}N$.

α-Propylpyridin entsteht neben γ- beim Erhitzen von Pyridinpropyljodid (s. o.) und siedet bei 173—175°. **γ-Propyljodid** siedet bei 160—164° und bildet Isonicotinsäure. Durch Einwirkung von Natrium auf die alkoh. Lösung geben beide Propylpyridine die entsprechenden **Propyl-hexahydropyridine** $C_8H_{17}N$, **Propylpiperidine** (S. 877), die dem isomeren Coniin sehr ähnlich sind (Ber. **17**, 762).

In gleicher Weise entstehen aus Pyridiniso-propyljodid α- und γ-**Isopropylpyridin** $C_5H_4(C_3H_7)N$; α- siedet bei 166—168° und bildet durch Oxydation Picolinsäure, γ- siedet bei 158° und giebt Isonicotinsäure. Durch Addition von 6H entstehen aus ihnen die entsprechenden **Isopropylpiperidine** $C_8N_{17}N$ (s. o.), von denen die α-Verbindung sich vom Coniin fast nur durch ihre optische Inactivität unterscheidet (Ber. **17**, 1676).

β-**Isopropylpyridin** scheint die Base zu sein, welche aus Nicotin $C_{14}H_{10}N_2$ beim Destilliren durch ein glühendes Rohr entsteht, bei 170° siedet und durch Oxydation Nicotinsäure bildet.

Durch Erhitzen von HCl-Coniin $C_8H_{17}N$ mit Zinkstaub entsteht das sog. **Conyrin** $C_8H_{11}N$, ein hellblau fluorescirendes Oel, das bei 166—168° siedet. Es stellt wahrscheinlich das active α-Isopropylpyridin dar, da es durch Oxydation Picolinsäure giebt. Durch Erhitzen mit HJ-Säure bildet es wieder Coniin (Ber. **17**, 826).

Phenylpyridine $C_5H_4(C_6H_5)N$.

α- und β-**Phenylpyridin** sind aus α- und β-Naphtochinolin (S. 873). erhalten worden. Durch Oxydation der letzteren entstehen zunächst α- und β-Phenylpyridindicarbonsäure $C_5H_3N\begin{cases} C_6H_4.CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$, aus welchen durch Abspaltung von $2CO_2$ die Phenylpyridine gebildet werden (v. S. 856) (Ber. **16**, 2306).

α-Phenylpyridin siedet bei 268—270° und giebt durch Oxydation mit Chromsäuremischung Picolinsäure; β-Phenylpyridin siedet bei 270° und giebt Nicotinsäure.

γ-**Phenylpyridin**, aus Acetessigester etc. entstehend (s. S. 555) siedet bei 275° und giebt durch Oxydation Isonicotinsäure (Ber. **17**, 1519).

Carboxylverbindungen der Pyridine.

Die Carboxylsäuren der Pyridine entstehen aus den homologen Pyridinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und werden auch durch Oxydation der Chinoline und von Alkaloïden (mit Salpetersäure, Chromsäuremischung oder MnO_4K) erhalten. Die niederen Säuren können aus den Polycarbonsäuren, wie $C_5(CH_3)_3N(CO_2H)_2$ und $C_5N(CO_2H)_5$, durch partielle Abspaltung einzelner Carboxyle gebildet werden; durch völlige Abspaltung aller Carboxyle (beim Erhitzen mit Kalk) entsteht aus allen Pyridin, resp. dessen Homologe. Da diese Säuren Verbindungen von Carboxyl mit dem basischen Pyridinradical darstellen, so zeigen sie ein den Amidosäuren analoges Verhalten und vermögen auch mit Säuren Salze zu bilden; der acide Charakter der

Polycarbonsäuren nimmt mit der Zahl der Carboxyle ab und verschwindet in der Pentacarbonsäure.

Pyridinmonocarbonsäuren $C_6H_5NO_2 = C_5H_4N(CO_2H)$. Alle drei möglichen Isomere sind bekannt (s. S. 856).

α-**Pyridincarbonsäure** (1 oder ortho), **Picolinsäure**, ist zuerst durch Oxydation von α-Picolin erhalten worden. Sie ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 135—136° und sublimirt. Durch Ferrosulfat werden ihre Lösungen schwach gelb gefärbt. Durch HgNa wird sie unter Abspaltung von NH_3 in die Säure $C_6H_8O_3$ (Oxysorbinsäure?), die gegen 85° schmilzt, verwandelt.

β-**Pyridincarbonsäure** (2 oder meta), **Nicotinsäure**, ist zuerst durch Oxydation von Nicotin erhalten worden. Sie entsteht ferner aus β-Methyl- und Aethylpyridin, aus β-Cyanpyridin und aus 3 Pyridindicarbonsäuren (Chinolinsäure, Cinchomeron- und Isocinchomeronsäure) durch Abspaltung einer CO_2-Gruppe. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Wärzchen und schmilzt bei 228—229°.

γ-**Pyridincarbonsäure** (3 oder para), **Isonicotinsäure**, entsteht aus den Dicarbonsäuren: Cinchomeronsäure und Lutidinsäure durch Abspaltung von CO_2. Sie ist in heissem Alkohol fast unlöslich, bildet aus heissem Wasser feine Nadeln und sublimirt ohne zu schmelzen in kleinen Tafeln. Im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, schmilzt sie bei 309° (299°).

Oxypyridinmonocarbonsäuren.

Verschiedene **Oxypyridincarbonsäuren** $C_5H_3(OH)N(CO_2H)$ sind theils synthetisch (aus Komansäure $C_6H_4O_4$ durch Erwärmen mit Ammoniak), theils aus Oxypyridindicarbonsäuren durch Abspaltung von CO_2 erhalten worden (s. Ber. **17**, 589). Eine **Dioxypyridincarbonsäure** $C_5H_2(OH)_2N(CO_2H)$, **Komenaminsäure**, ist aus Komensäure $C_6H_4O_5$ durch Kochen mit Ammoniak erhalten worden; bei 270° zerfällt sie in CO_2 und Dioxypyridin (S. 857).

Methylpyridinmonocarbonsäuren.

Pikolincarbonsäure $C_5H_3(CH_3)N(CO_2H)$ entsteht aus Uvitoninsäure (S. 862) beim Erhitzen auf 280°. Sie sublimirt ohne zu schmelzen und giebt durch Oxydation Pyridindicarbonsäure (6).

βγ-**Methylpyridincarbonsäure** (CH_3 in γ) entsteht aus Methylchinolinsäure beim Erhitzen auf 170° oder beim Kochen mit Eisessig. Schmilzt bei 209—210° und giebt durch Oxydation Cinchomeronsäure.

Pyridindicarbonsäuren $C_7H_5NO_4 = C_5H_3N(CO_2H)_2$.

Von den 6 möglichen Isomeren (S. 856) sind folgende bekannt:

1) **Chinolinsäure** (αβ oder 1, 2) entsteht aus Chinolin, 1- und 4-Methylchinolin durch Oxydation mit Chamäleon; ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, krystallisirt in glänzenden kurzen

Prismen, schmilzt bei 222—225° und zersetzt sich (bei langsamem Erhitzen schon gegen 160°) in CO_2 und Nicotinsäure. Wird durch Ferrosulfat röthlich gelb gefärbt.

2) **Cinchomeronsäure** ($\beta\gamma$ oder 2, 3) entsteht aus Chinin, Cinchonin und Cinchonidin durch Oxydation mit Salpetersäure, und aus $\beta\gamma$-Methylpyridincarbonsäure mit Chamäleon; ferner aus Pyridintricarbonsäure und aus Apophyllensäure. Sie krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in Prismen und schmilzt bei 258—259° unter Zersetzung in CO_2, γ-Pyridincarbonsäure und wenig Nicotinsäure. Durch HgNa zerfällt sie in NH_3 und Cinchonsäure $C_7H_6O_5$, welche beim Erhitzen in CO_2 und Dimethylfumarsäureanhydrid (S. 430) zerfällt.

Die aus Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3$ durch Kochen mit Salpetersäure entstehende **Apophyllensäure** $C_8H_7NO_4$ ist am N-Atom methylirte Cinchomeronsäure, von der Formel $C_5H_3(CO_2H)N(CH_3)\begin{matrix}\diagup CO \\ \diagdown O\end{matrix}$ (vgl. Betaïn, S. 335). Sie schmilzt unter Zersetzung bei 242° und zerfällt mit Salzsäure auf 250° erhitzt in Methylchlorid und Cinchomeronsäure.

3) **Lutidinsäure** ($\alpha\gamma$ oder 1, 3) entsteht neben Isocinchomeronsäure durch Oxydation von Lutidin (S. 858) mit Chamäleon. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in mikroskopischen Nadeln, wird durch Ferrosulfat blutroth gefärbt, schmilzt bei 219° und zerfällt in CO_2 und γ-Pyridincarbonsäure.

4) **Isocinchomeronsäure** ($\beta\alpha'$?) neben Lutidinsäure entstehend (s. o.) krystallisirt aus angesäuertem heissem Wasser mit 1 oder $1^1/_2$ Mol. Wasser in mikrosk. Blättchen, schmilzt bei 236° und zerfällt weiter in CO_2 und Nicotinsäure. Durch Ferrosulfat wird die Lösung röthlich gelb gefärbt.

5) **Beronsäure**, aus Berberonsäure (S. 862) durch Erhitzen mit Eisessig auf 140° erhalten, bildet feine Nadeln, wird durch Ferrosulfat nicht gefärbt und schmilzt bei 263°.

6) Die durch Oxydation von Picolincarbonsäure erhaltene **Pyridindicarbonsäure** scheint mit Cinchomeronsäure identisch zu sein.

Oxypyridindicarbonsäuren $C_5H_2(OH)N(CO_2H)_2$.

Oxychinolinsäure (OH in α'), durch Schmelzen von Chinolinsäure mit Kali erhalten (Ber. **16**, 2158) bildet dicke Krystalle und schwärzt sich gegen 254° ohne zu schmelzen. Mit Wasser auf 195° erhitzt zerfällt sie in CO_2 und Oxypyridincarbonsäure (s. o.); ihr Silbersalz bildet beim Erhitzen α-Oxypyridin (Ber. **17**, 592).

Ammonchelidonsäure, aus Chelidonsäure mit Ammoniak entstehend (S. 470), zerfällt mit Wasser auf 195° erhitzt in $2CO_2$ und γ-Oxypyridin (S. 857).

Picolindicarbonsäuren $C_5H_2(CH_3)N(CO_2H)_2$.

1) **Methylchinolinsäure** (α, β, γ—CH_3 in γ) entsteht durch Oxy-

dation von γ-Methylchinolin mit Chamäleon, als Zwischenproduct zur Tricarbonsäure. Krystallisirt aus Wasser in Tafeln oder Prismen, wird durch Ferrosulfat gelb gefärbt, schmilzt unter Zersetzung gegen 186° und zerfällt (auch beim Kochen mit Eisessig) in CO_2 und $\beta\gamma$-Methylpyridincarbonsäure (S. 860).

2) **Uvitoninsäure** entsteht aus Brenztraubensäure mit alkoh. Ammoniak, bildet mikrosk. Blättchen, wird durch Ferrosulfat violett roth gefärbt, schmilzt bei 244° und zerfällt über 280° in CO_2 und Picolincarbonsäure.

3) **Picolindicarbonsäure**, aus Aldehydin (S. 858) durch Oxydation mit Chromsäuremischung entstehend, krystallisirt in feinen Prismen, wird durch Ferrosulfat röthlich gelb gefärbt und sublimirt leicht ohne zu schmelzen.

Trimethylpyridindicarbonsäure $C_5(CH_3)_3N(CO_2H)_2$, **Collidindicarbonsäure**. Ihr Diaethylester entsteht aus dem Hydrocollidindicarbonsäureester (aus Acetessigester mit Aldehydammoniak erhalten, S. 855) durch Oxydation mit salpetriger Säure in alkoh. Lösung. Die aus dem Ester durch Verseifen mit alkoh. Kali gewonnene freie Säure ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in kleinen Nadeln und zersetzt sich bei starkem Erhitzen ohne zu schmelzen. Mit Kalk destillirt bildet sie ein Trimethylpyridin (S. 858). Durch successive Oxydation der Methyle mit Chamäleon entstehen aus ihr: **Lutidintricarbonsäure** $C_5(CH_3)_2N(CO_2H)_3$, **Picolintetracarbonsäure** $C_5(CH_3)N(CO_2H)_4$ und **Pyridinpentacarbonsäure** $C_5N(CO_2H)_5$. Die durch Abspaltung nur eines Carboxyls aus der Collidindicarbonsäure entstehende **Collidinmonocarbonsäure** $C_5H(CH_3)_3N(CO_2H)$ (Ann. 225, 133) bildet durch successive Oxydation **Lutidindicarbonsäure** $C_5H(CH_3)_2N(CO_2H)_2$, **Picolintricarbonsäure** $C_5H(CH_3)N(CO_2H)_3$ und **Pyridintetracarbonsäure** $C_5HN(CO_2H)_4$.

Pyridintricarbonsäuren $C_8H_5NO_6 = C_5H_2N(CO_2H)_3$.

1) $\alpha\beta\gamma$-**Pyridintricarbonsäure** (Tricarbopyridinsäure, Carbocinchomeronsäure) entsteht durch völlige Oxydation mit Chamäleon von Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin, ferner von γ-Methylchinolin, Methylchinolinsäure (s. o) und Cinchoninsäure (S. 871). Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Wasser in Tafeln, wird bei 115—120° wasserfrei, bräunt sich und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 249—250° unter Zersetzung. Schon bei 180° zerfällt sie allmählig (leichter beim Kochen mit Eisessig) in CO_2 und Cinchomeronsäure. Durch Ferrosulfat wird sie schwach roth gefärbt.

2) $\alpha\beta\beta'$-**Pyridintricarbonsäure** entsteht aus β-Chinolincarbonsäure durch Oxydation mit Chamäleon, wird durch Ferrosulfat rothgelb und erweicht unter CO_2-Entwickelung gegen 150° (Ber. **16**, 1615).

3) **Berberonsäure**, aus dem Alkaloide Berberin durch Oxyda-

tion mit Salpetersäure entstehend, krystallisirt mit $2H_2O$ in Prismen und schmilzt bei 243°. Durch Ferrosulfat wird sie blutroth gefärbt. Durch Abspaltung von CO_2 bildet sie Beronsäure (S. 861), Nicotinsäure und Isonicotinsäure.

4) **Tricarbopyridinsäure**, aus Uvitoninsäure (s. o.) und Aniluvitoninsäure (S. 872) durch Oxydation mit Chamäleon entstehend, krystallisirt mit $2^1/_2$ H_2O in Tafeln oder Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 244° und wird durch Ferrosulfat violettroth gefärbt.

Pyridintetracarbonsäure $C_5HN(CO_2H)_4$, aus Collidinmonocarbonsäure (s. o.), krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 188°.

Pyridinpentacarbonsäure $C_5N(CO_2H)_5$, aus Trimethylpyridindicarbonsäure (s. o.), krystallisirt in mikrosk. Nädelchen mit $2H_2O$, ist in Wasser leicht löslich, wird durch Ferrosulfat dunkelroth und zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Zwei **Dipyridyldicarbonsäuren** $\begin{matrix} C_5H_3N.CO_2H \\ \vdots \\ C_5H_3N.CO_2H \end{matrix}$ sind aus den zwei Phenanthrolinen (S. 873) durch Oxydation mit Chamäleon erhalten worden und geben durch Abspaltung von $2CO_2$ zwei Dipyridyle (S. 857).

---

2. Chinolingruppe $C_nH_{2n-11}N$.

Chinolin C_9H_7N.

Lepidin $C_{10}H_9N = C_9H_6(CH_3)N$ Methylchinolin
Cryptidin $C_{11}H_{11}N = C_9H_5(CH_3)_2N$ Dimethylchinolin etc.

Die Chinolinbasen finden sich zugleich mit den Pyridinbasen im Knochenöl (S. 854) und werden auch durch Destillation von Alkaloiden (Chinin, Cinchonin, Strychnin) mit Kali erhalten. Die mit dem Steinkohlentheer abgeschiedenen Basen Leucolin C_9H_7N, Iridolin $C_{10}H_9N$ etc. sind mit den Chinolinbasen identisch (s. Ber. **16**, 1847).

Allen synthetischen Bildungsweisen und den Isomerien der Chinolinderivate entsprechend, stellt das Chinolin ein Naphtalin dar, in welchem eine CH-Gruppe durch N vertreten ist (s. S. 853) (Körner).

Es wurde das zuerst durch die synthetische Bildung von Chinolin aus Allylanilin (S. 567), beim Leiten über erhitztes Bleioxyd, erwiesen, — welche der Bildung von Indol aus Aethylanilin (S. 765) und von Naphtalin aus Phenylbutylen (S. 836) ganz analog ist (Königs):

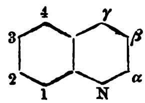
$$C_6H_5.NH.CH_2.CH{:}CH_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup N = CH \\ \diagdown CH{=}\dot{C}H\end{matrix} + 2H_2.$$

In gleicher Weise entsteht Chinolin auch aus Acroleïnanilin (S. 567) durch Destillation. Ein directer Nachweis der Constitution des Chinolins wurde dann durch seine Darstellung aus Hydrocarbostyril (S. 705) erbracht; letzteres bildet mit PCl_5 ein Dichlorid, das mit HJ-Säure erhitzt Chinolin giebt (ähnlich wie aus Isatin Indigo entsteht, s. S. 772) (A. Baeyer):

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,CH\\NH\text{——}\end{cases}CO \qquad C_6H_4\begin{cases}CH{:}CCl\\N\text{===}\end{cases}CCl \qquad C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH\\N\text{===}\end{cases}CH$$

Hydrocarbostyril — $\alpha\beta$-Dichlorchinolin — Chinolin

Aehnlich wie beim Naphtalin und Pyridin (S. 856) bezeichnet man im Schema des Chinolins



die drei ersetzbaren Wasserstoffatome des Pyridinkernes mit α, β und γ, diejenigen des Benzolkerns mit 1, 2, 3 und 4. Die Oerter 1, 2, 3 entsprechen der Ortho-, Meta- und Parastellung der Benzolderivate; der Ort 4 entspricht der zweiten Metastellung (in Beziehung zum N). Es ist wahrscheinlich, dass die bekannten sog. Metaderivate die Stellung 4 haben.

Von den zahlreichen neueren synthetischen Bildungsmethoden des Chinolins und seiner Derivate sind die wichtigsten:

1) Die Condensation der Orthoamidoverbindungen solcher Benzolderivate, welche ein O-Atom am dritten C-Atom der Seitenkette gebunden enthalten (v. S. 701 u. 702) (A. Baeyer).

So entsteht aus o-Amidozimmtaldehyd Chinolin, aus o-Amidozimmtsäureketon α-Methylchinolin, aus o-Amidozimmtsäure α-Oxychinolin (s. S. 669). Ferner entsteht aus o-Amidobenzylaceton α-Methylhydrochinolin (s. S. 679), aus o-Amido-phenylvaleriansäure β-Aethylhydrocarbostyril (S. 753), aus welchen Körpern durch Abspaltung von 2H oder O die normalen Chinolinderivate α-Methylchinolin und β-Aethylchinolin erhalten werden können.

2) Von sehr allgemeiner Geltung und leichter Ausführung ist die Bildungsmethode von Chinolin und seiner Derivate durch Erhitzen von Anilin (oder Amidobenzolverbindungen) mit Glycerin und Schwefelsäure auf etwa 190° (Skraup):

$$C_6H_5.NH_2 + C_3H_8O_3 = C_6H_4N(C_3H_3) + 3H_2O + H_2.$$

Es entsteht hierbei wahrscheinlich aus dem Glycerin zunächst Acroleïn, das mit dem Anilinderivat ein Acroleïnanilin (s. o.) bildet, welches dann durch die Schwefelsäure, durch Abspaltung von 2H, zu dem Chinolinderivat oxydirt wird. Die Reaction verläuft daher leichter und glatter bei Anwendung eines *Gemenges* von *Anilin* mit *Nitrobenzol*, welches nur oxydirend einwirkt. In analoger Weise entstehen aus den 3 Toluidinen (und Nitrotoluolen) die 3 Methylchinoline (Toluchinoline) $C_{10}H_9N = C_6H_3(CH_3)N(C_3H_3)$, aus den Naphtylaminen (und Nitronaphtalinen) die Naphtochinoline $C_{13}H_9N$, aus den Diamidobenzolen (und Dinitrobenzolen) die Phenanthroline (S. 873). Hierbei ist es nicht nöthig neben den Amidoverbindungen die ihnen entsprechenden Nitroverbindungen anzuwenden, sondern genügt meist als Oxydationsmittel Nitrobenzol (Ber. **17**, 188).

In gleicher Weise entstehen ferner aus den Chlor-, Brom-, Nitroanilinen im Benzolkern substituirte Chlor-, Brom- und Nitrochinoline; aus den Amidosulfosäuren entstehen Chinolinsulfosäuren, aus den Amidobenzoësäuren Chinolincarbonsäuren, aus den Amidophenolen Oxychinoline etc.

3) Eine analoge Reaction besteht in der Condensation von Anilinen mit Paraldehyd durch Einwirkung von SO_4H_2 oder HCl, wobei α-Methylchinoline (Chinaldine) gebildet werden (Doebner und v. Miller):

$$C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_4O = C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\N:\dot{C}(CH_3)\end{cases} + 2H_2O + H_2$$

α-Methylchinolin.

Es entsteht hierbei aus dem Aldehyd wahrscheinlich zunächst Aldol. In gleicher Weise wie Aldehyd wirken auch Methylenglycol und Milchsäure (Ber. **16**, 2464). In analoger Weise entstehen aus den Toluidinen im Benzolkern methylirte Chinaldine $C_6H_3(CH_3)N(C_3H_2.CH_3)$ (Ber. **16**, 2469), aus den Amidobenzoësäuren Chinaldincarbonsäuren (mit CO_2H im Benzolkern) (Ber. **17**, 938) etc.

4) Directe Condensation von Orthoamido-benzaldehyd mit Aldehyden und Ketonen (bei der Einwirkung von Natronlauge), wobei zunächst die Orthoamidoverbindungen der ungesättigten homologen Benz-aldehyde und -Ketone gebildet werden, die sogleich Wasser abspalten (s. o. u. S. 668) (Friedländer).

Mit Aceton entsteht so α-Methylchinolin:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}O.CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\N:\dot{C}.CH_3\end{cases} + 2H_2O;$$

mit Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ α-Phenylchinolin, mit Phenylaethyl-

aldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ entsteht β-Phenylchinolin, mit Acetessigester α-Methylchinolin-β-carbonsäure (Ber. **16**, 1833); mit Malonsäureester entsteht α-Oxychinolin-β-carbonsäure (Ber. **17**, 456).

5) Condensation von Anilacetessigsäure (Phenylimidobuttersäure), wobei γ-Oxychinaldin $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(OH):CH \\ \diagdown N \!=\!=\!=\! \dot{C}.CH_3\end{matrix}$ gebildet wird (s. S. 572).

6) Condensation von Malonanilsäure mittelst PCl_5, wobei Trichlorchinolin entsteht (s. S. 572).

Die Chinolinbasen sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten, von durchdringendem Geruch. Gleich den Pyridinbasen werden sie durch Salpetersäure oder Chromsäure nur schwierig angegriffen; durch Chamäleon dagegen wird in ihnen der Benzolkern zerstört, unter Bildung von αβ-Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure, S. 860) resp. deren Derivaten. Nur aus α-Methylchinolin wird durch Chamäleon Acetyl-o-amidobenzoësäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown NH.CO.CH_3\end{matrix}$ gebildet (v. S. 695).

Chinolin C_9H_7N ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch, die sich an der Luft bräunt. Es siedet bei 235,6° (b. 700 mm.); sp. Gew. 1,0947 bei 20°.

Zur Darstellung erwärmt man ein Gemenge von Anilin (38 gr.) Schwefelsäure (100 gr.), Nitrobenzol (24 gr.) und Glycerin (120 gr.) bis zum Beginn der Reaction; alsdann kocht man mehrere Stunden, verdünnt mit Wasser, destillirt das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab, übersättigt mit Alkali und destillirt das Chinolin mit Wasserdampf. Zur völligen Reinigung führt man es in das saure Sulfat über (Ber. **14**, 1002).

Ueber die Reactionen und physiol. Wirkungen des Chinolins s. Ber. **14**, 1769.

Mit 1 Aeq. der Säuren bildet das Chinolin krystallinische Salze; das charakteristische Bichromat $(C_9H_7N)_2$, $Cr_2O_7H_2$ bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 165°. Mit Alkyljodiden bildet Chinolin krystallinische gelbe Ammoniumjodide, aus denen durch Erwärmen mit Aetznatron eigenthümliche Basen (Ammoniumhydroxyde) entstehen (s. Ber. **17**, 1953 u. **15**, 186).

Der aus Chinolinamyljodid durch Erwärmen mit Kali früher gewonnene blaue Farbstoff Cyanin ($C_{28}H_{35}N_2J$) entsteht nur bei Anwesenheit von α-Methylchinolin (Ber. **16**, 1501, 1847); ebenso der aus Chinolin mit Benzotrichlorid entstehende rothe Farbstoff (s. Ber. **16**, 1082).

Chinolinbetaïn $C_9H_7N\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle CO$ (das HCl-Salz) entsteht aus Chinolin mit Chloressigsäure; das freie Betaïn schmilzt bei 171⁰.

Durch nascir. Wasserstoff (HgNa, Zinn und Salzsäure) entstehen **Dihydrochinolin** C_9H_9N (bei 161⁰ schmelzend) und das flüssige **Tetrahydrochinolin** $C_9H_{11}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{NH.CH_2}\rangle$, das bei 245⁰ siedet (Ber. **16**, 727). Beide sind secundäre Basen und bilden Nitrosamine und (mit Alkyljodiden) tertiäre Basen. Ueber die physiologische Wirkung von Tetrahydrochinolin und **Methyl-** und **Aethyltetrahydrochinolin** $C_9H_{10}N.C_2H_5$, sogenanntes **Kairolin**, siehe Ber. **16**, 739.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chinolin oder Erhitzen des HCl-Salzes entsteht **Dichinolin** $C_9H_7N.C_9H_7N$, das gelbe Nadeln bildet und bei 114⁰ schmilzt. Durch Oxydation bildet es eine Dipyridintetracarbonsäure.

Durch Erhitzen von Chinolin mit Natrium entsteht α-**Dichinolylin** $C_9H_6N.C_9H_6N$, glänzende Blättchen und Nadeln, die bei 175⁰ schmelzen. Das isomere β-**Dichinolylin** $C_{18}H_{16}N_2$ entsteht aus Chinolin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und durch Destillation von γ-Chinolincarbonsäure mit Kalk; glänzende Nadeln, die bei 192⁰ schmelzen.

Im Benzolkern substituirte **Chlor-**, **Brom-** und **Nitrochinoline** entstehen synthetisch aus Chlor-, Brom- und Nitroanilinen nach der Reaction von Skraup. α-**Chlorchinolin** C_9H_6ClN entsteht aus α-Oxychinolin (Carbostyril) mit PCl_5 und PCl_3O, bildet lange Nadeln, schmilzt bei 38⁰ und siedet bei 266⁰. Es stellt eine schwache Basis dar. Mit Wasser auf 120⁰ erhitzt bildet es wieder α-Oxychinolin; mit Natriumalkoholaten entstehen Alkylaether. 1-**Nitrochinolin** (ortho) entsteht aus o-Nitranilin und durch Nitriren von Chinolin mit rauchender Salpetersäure; es schmilzt bei 89⁰ und ist eine starke Basis.

Amidochinoline $C_9H_6(NH_2)N$ (im Benzolkern substituirt) entstehen durch Reduction der Nitrochinoline und durch Erhitzen der Oxychinoline $C_9H_6(OH)N$ mit $ZnCl_2.NH_3$.

1- und 4-**Chinolinsulfosäure** (ortho- und meta-, vgl. S. 864) entstehen durch Erhitzen von Chinolin mit rauchender Schwefelsäure auf 100–270⁰ (Ber. **16**, 721). 3-**Chinolinsulfosäure** (para) entsteht synthetisch aus Sulfanilsäure. Alle drei sind krystallinisch und geben mit Kali geschmolzen die entsprechenden Oxychinoline.

Durch Destillation der Natriumsalze von 1- und 4-Chinolinsulfosäure mit Cyankalium entstehen 2 Cyanchinoline. **1-Cyanchinolin** $C_9H_6(CN)N$ (ortho) ist flüssig und giebt durch Verseifen 1-Chinolincarbonsäure. **4-Cyanchinolin** (meta) bildet glänzende Nadeln, schmilzt bei 88° und giebt 4-Chinolincarbonsäure (s. Ber. **17**, 765).

Oxychinoline $C_9H_6(OH)N$.

Die im Benzolkern hydroxylirten Oxychinoline, auch Chinophenole genannt (1, 4 und 3 oder o, m und p, S. 864) entstehen synthetisch aus den 3 Amidophenolen nach der Reaction von Skraup; 1- und 4-Oxychinolin sind auch aus den Chinolinsulfosäuren erhalten worden (s. o.).

1-Oxychinolin (ortho) entsteht auch aus 1-Chlorchinolin (s. o.) und wird am leichtesten aus 1-Chinolinsulfosäure erhalten (Ber. **16**, 712). Es krystallisirt in weissen Nadeln, riecht safranähnlich, schmilzt bei 75°, siedet bei 258° und ist mit Wasserdampf flüchtig. Durch Zinn und Salzsäure entsteht aus ihm **1-Oxytetrahydrochinolin** $C_9H_9(OH)NH$, glänzende Blättchen oder Nadeln, die bei 120° schmelzen. Mit Methyljodid bildet es **Oxytetrahydromethylchinolin** $C_9H_9(OH)N.CH_3$, das bei 114° schmilzt. Das HCl-Salz dieser Base $C_{10}H_{13}ON,HCl + H_2O$ stellt das als *antipyretisches* Mittel Anwendung findende sog. **Kairin** dar (Ber. **16**, 720).

4-Oxychinolin (meta), aus m-Amidophenol und aus 4-Chinolinsulfosäure, schmilzt bei 235—238° (Ber. **16**, 721). Löst sich leicht in Alkalien und Säuren; die Lösungen fluoresciren grün.

3-Oxychinolin (para), aus p-Amidophenol, schmilzt bei 190° (Ber. **15**, 893). Sein Methylaether $C_9H_6(O.CH_3)N$ stellt wahrscheinlich die aus Chinin durch Schmelzen mit Kali erhaltene Base $C_{10}H_9NO$ dar.

Im Pyridinkern hydroxylirte Oxychinoline sind:

α-Oxychinolin $C_9H_6(OH)N$, **Carbostyril**, das Lactim der o-Amidozimmtsänre (s. S. 701 u. 752) wird am leichtesten aus o-Nitrozimmtsäureester durch Erwärmen mit alkoh. Schwefelammonium gewonnen (Ber. **14**, 1916). Aus alkalischer Lösung wird es durch CO_2 in weissen filzigen Nadeln gefällt; aus heissem Wasser krystallisirt es in feinen Nadeln, aus Alkohol in grossen Prismen; schmilzt bei 198—199° und sublimirt. Die Alkalisalze werden durch überschüssiges Alkali in glänzenden Blättchen abgeschieden. Durch Oxydation mit KMn_2O_7 bildet es Oxalylanthranilsäure (S. 695).

Die Alkylaether des Carbostyrils entstehen durch Kochen von Carbostyril mit Alkyljodiden, KOH und Alkohol, ferner aus α-Chlorchinolin (S. 867) mit alkoh. Kali, und aus o-Amido-

zimmtsäureester durch Erwärmen mit alkoh. $ZnCl_2$ (S. 752). Sie bilden aromatisch riechende, mit Wasserdampf flüchtige Oele, und werden durch Erhitzen mit Salzsäure verseift (Unterschied von den isomeren Lactamaethern, s. S. 701 und 705). **Methylcarbostyril** siedet bei 247°, **Aethylcarbostyril** bei 256°.

Ein Oxychinolin ist auch das sog. **Kynurin** $C_9H_6(OH)N + 3H_2O$, das durch Erhitzen von Kynurinsäure (Oxychinolincarbonsäure) erhalten wird. Es schmilzt wasserfrei bei 201° und bildet mit Zinkstaub erhitzt Chinolin, mit Chamäleon oxydirt Oxalylanthranilsäure (Kynursäure, S. 695).

Verschiedene Dioxychinoline $C_9H_5(OH)_2N$, Oxycarbostyrile, sind aus Chlorcarbostyrilen etc. erhalten worden (Ber. **15**, 2153 u. 2681).

Bemerkenswerth ist die Bildung von γ-Oxycarbostyril aus o-Amidophenylpropiolsäure (s. S. 755).

Homologe Chinoline.

Die im Benzolkern methylirten Chinoline, Toluchinoline, sind aus den 3 Toluidinen nach der Reaction von Skraup erhalten worden. Durch Oxydation mit Chamäleon bilden alle drei (durch Zerstörung des Benzolkerns) Chinolinsäure (S. 860).

1-Methylchinolin (ortho), aus o-Toluidin, siedet bei 248°. 4-Methylchinolin (meta-) siedet bei 260°, 3-Methylchinolin (para) bei 258°.

α-Methylchinolin $C_9H_6(CH_3)N$, **Chinaldin**, ist zuerst durch Erhitzen von Anilin mit Aldehyd und Schwefelsäure erhalten worden (S. 865). Es entsteht ferner durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Aceton beim Erwärmen mit Natronlauge (S. 865), durch Reduction von o-Nitrobenzylidenaceton (S 746), aus o-Nitrocinnamyl-acetessigester (Ber. **16**, 165), aus γ-Oxychinaldin (aus Anilacetessigsäure, S. 866) etc.

Man gewinnt es am leichtesten durch Erwärmen von Anilin (1 Th.) mit Paraldehyd ($1^1/_2$ Th.) und gew. Salzsäure (2 Th.), und Destillation des Productes mit Natron (Ber. **16**, 2465). Im Steinkohlentheerchinolin findet sich Chinaldin bis zu 25 %, kann aber nicht daraus abgeschieden werden (Ber. **16**, 1082).

Das Chinaldin bildet eine farblose, schwach nach Chinolin riechende Flüssigkeit, die bei 238—239° siedet. Durch Chamäleon wird es (durch Sprengung des Pyridinringes) zu Acetylanthranilsäure (S. 695) oxydirt, durch Chromsäuremischung zu α-Chinolincarbonsäure (S. 871), durch Salpetersäure zu Nitro-α-chinolincarbonsäure.

Mit Benzaldehyd oder Benzalchlorid condensirt sich Chinaldin (beim Erhitzen mit Zinkchlorid) zu **Benzylidenchinaldin** $C_9H_6N.CH{:}CH.C_6H_5$, das bei 100⁰ schmilzt. Mit Phalsäureanhydrid entsteht das **Chinophtalon (Chinolingelb)** $C_9H_6N.CH\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$ (v. S. 710); es sublimirt in goldgelben Nadeln, schmilzt bei 235⁰ und färbt Seide und Wolle schön gelb (Ber. **16**, 2602).

Mit Alkyljodiden (chloriden) verbindet sich Chinaldin (und Lepidin) zu Ammoniumjodiden, welche mit einem Chinolinalkyljodid (S. 867) gemengt beim Erhitzen mit Kalilauge eigenthümliche rothe und blaue Farbstoffe, die sog. Cyanine bilden (Ber. **16**, 1501, 1847):

$$\begin{matrix} C_9H_7N.RJ \\ C_{10}H_9N.R'J \end{matrix} + KOH = C_{19}H_{15}N_2RR'J + KJ + H_2O$$

Tetrahydrochinaldin $C_{10}H_{13}N$ entsteht aus Chinaldin mit Zinn und Salzsäure, ferner durch Reduction von o-Nitrobenzylaceton (S. 679); es siedet bei 247⁰ und wird durch Oxydationsmittel blutroth gefärbt.

γ-Oxychinaldin $C_9H_5(CH_3)(OH)N$, aus Aniloacetessigsäure (S. 866), siedet bei 222⁰. Durch Condensation von o- und p-Toluidin mit Acetessigester entstehen im Benzolkern methylirte γ-Oxychinaldine $C_9H_4(CH_3)_2(OH)N$ (Ber. **17**, 542).

γ-Methylchinolin $C_9H_6(CH_3)N$, **Lepidin**, entsteht aus Cinchonin durch Destillation mit Kalk oder besser mit Bleioxyd (Ber. **16**, 1381). Es riecht chinolinartig und siedet bei 256—258⁰. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet es γ-Chinolincarbonsäure, mit Chamäleon zunächst Methylpyridindicarbonsäure (Methylchinolinsäure, S. 861) und dann Pyridintricarbonsäure (αβγ). Identisch mit ihm scheint das sog. **Iridolin** aus Steinkohlentheer zu sein.

Dimethylchinoline $C_9H_5(CH_3)_2N$, im Benzolkern methylirte Chinaldine, sind durch Condensation der 3 Toluidine mit Paraldehyd erhalten worden (s. S. 865). Das aus o-Xylidin mit Glycerin etc. entstehende **Dimethylchinolin** (2,3 oder 3,4) siedet bei 264⁰ (Ber. **17**, 1489).

β-Aethylchinolin $C_9H_6(C_2H_5)N$ entsteht aus β-Aethylhydrocarbostyril (S. 754), ähnlich wie Chinolin aus Hydrocarbostyril (S. 864), (Ber. **13**, 120).

α-Acetonylchinolin $C_9H_6(CH_2.CO.CH_3)N$ entsteht durch Reduction von o-Nitrocinnamylaceton (Ber. **16**, 163), bildet goldgelbe Nadeln und schmilzt bei 76⁰. Mit Salzsäure erhitzt giebt es Chinaldin.

3-Phenylchinolin (para) $C_9H_6(C_6H_5)N$ entsteht aus Paramido-diphenyl $C_6H_5.C_6H_4.NH_2$ mit Glycerin etc., bildet Tafeln und schmilzt bei 109⁰.

α-**Phenylchinolin** $C_9H_6(C_6H_5)N$ entsteht aus Zimmtaldehyd und Anilin beim Erhitzen mit Salzsäure (Ber. **16**, 1664) und durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Acetophenon durch Natronlauge (S. 865). Glänzende Nadeln, die bei 84° schmelzen. *β*-**Phenylchinolin** $C_9H_6(C_6H_5)N$ entsteht durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Phenylaethylaldehyd; ein in der Kälte erstarrendes Oel.

Durch Erhitzen von Acetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_3$ mit $ZnCl_2$ auf 270° entsteht (durch Condensation von 2 Mol. des zunächst gebildeten o-Amidoacetophenons, S. 677) das sog. **Flavanilin** $C_{16}H_{14}N_2$, das als schön gelber Farbstoff Anwendung findet (Ber. **15**, 1500). Es stellt das *α*-**Amidophenyl**-*γ*-**methylchinolin** $C_9H_5(C_6H_4.NH_2)(CH_3)N$ dar. Durch Einwirkung von salpetriger Säure bildet es das sog. **Flavenol** = *α*-**Oxyphenyl**-*γ*-**methylchinolin** $C_9H_5(C_6H_4.OH)(CH_3)N$, das mit Zinkstaub erhitzt **Flavolin** = *α*-**Phenyl**-*γ*-**methylchinolin** $C_9H_5(C_6H_5)(CH_3)N$ bildet. Durch Oxydation von Flavenol mit Chamäleon entsteht Methylchinolincarbonsäure (S. 873) und dann eine Methylpyridintricarbonsäure.

Chinolincarbonsäuren.

Die im Benzolkern carboxylirten Chinolincarbonsäuren $C_9H_6N.CO_2H$ oder Chinolinbenzcarbonsäuren können aus den 3 Amidobenzoësäuren mit Glycerin etc. erhalten werden.

1-Chinolincarbonsäure $C_9H_6N(CO_2H)$ (ortho) entsteht auch durch Verseifen von 1-Cyanchinolin, bildet der Benzoësäure ähnliche Nadeln, schmilzt bei 187° und sublimirt. **4-Chinolincarbonsäure** (meta), aus Metaamidobenzoësäure und m-Cyanchinolin, sublimirt als Krystallpulver oder in Flocken, ist in Wasser fast unlöslich und schmilzt über 320°. **3-Chinolincarbonsäure** (para) bildet ein in Wasser schwer lösliches Krystallpulver und schmilzt gegen 291° unter Bräunung. Mit Kalk destillirt geben alle drei Säuren Chinolin.

α-**Chinolincarbonsäure** $C_9H_6N(CO_2H)$, **Chinaldinsäure**, entsteht durch Oxydation von Chinaldin mit Chromsäuremischung, krystallisirt aus heissem Wasser mit $2H_2O$ in asbestähnlichen Nadeln, verwittert an der Luft, schmilzt bei 156° und zerfällt weiter in CO_2 und Chinolin.

β-**Chinolincarbonsäure** entsteht durch Oxydation von *β*-Aethylchinolin mit Chromsäuremischung und durch Erhitzen von Acridinsäure auf 130°. Krystallisirt in kleinen Tafeln, schmilzt bei 171° und giebt mit Chamäleon oxydirt *αββ'*-Pyridintricarbonsäure (S. 862) (Ber. **16**, 1610).

γ-**Chinolincarbonsäure** $C_9H_6N(CO_2H)$, **Cinchoninsäure**, entsteht aus Cinchonin und Cinchinodin durch Oxydation mit

Chamäleon und von γ-Methylchinolin mit Chromsäuremischung. Krystallisirt mit $1H_2O$ in Nadeln, mit $2H_2O$ in dicken Prismen und Tafeln, verliert das Wasser bei 100°, erweicht bei 235° und schmilzt bei 254°. Mit Kalk destillirt bildet sie Chinolin. Durch Chamäleon wird sie zu αβγ-Pyridintricarbonsäure oxydirt.

Durch Erhitzen von Cinchoninsäure mit SO_4H_2 und P_2O_5 entstehen 1- und 3-**Sulfocinchoninsäure** $C_9H_5(SO_3H)N(CO_2H)$ (ortho- und para), welche mit Kali geschmolzen 1- und 3-**Oxycinchoninsäure** $C_9H_5(OH)N(CO_2H)$ bilden. Erstere schmilzt bei 255° und zerfällt mit Kalk destillirt in CO_2 und 1-Oxychinolin (ortho); letztere schmilzt bei 320° und giebt 3-Oxychinolin (para) (Ber. **14**, 2282).

Der Methylphenolaether der 3-Oxycinchoninsäure oder **Xanthochinsäure** stellt die sog. **Chininsäure** $C_9H_5(O.CH_3)N(CO_2H)$ (3, γ) dar. Letztere entsteht durch Oxydation von Chininsulfat mit Chromsäure, krystallisirt in gelblichen langen Prismen, löst sich in kochendem Alkohol mit blauer Fluorescenz, und schmilzt bei 280°; mit Salzsäure auf 230° erhitzt zerfällt sie in Methylchlorid und 3-Oxycinchoninsäure.

α-Oxycinchoninsäure $C_9H_5(OH)N(CO_2H)$ (α, γ), Carbostyril-γ-carbonsäure, entsteht durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali, bildet feine Nadeln und schmilzt bei 310°. Durch Destillation ihres Silbersalzes zerfällt sie in CO_2 und Carbostyril (Ber. **16**, 2152).

α-Oxy-β-chinolincarbonsäure $C_9H_5(OH)N(CO_2H)$ (α, β), **Carbostyril-β-carbonsäure**, entsteht durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Malonsäure (S. 866), schmilzt über 320°, wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt und zerfällt beim Erhitzen ihres Silbersalzes in CO_2 und Carbostyril.

Eine Oxychinolincarbonsäure ist ferner die sog. **Kynurensäure** $C_9H_5(OH)N(CO_2H)$, die im Harn von Hunden vorkommt. Sie krystallisirt mit $1H_2O$ in glänzenden Nadeln, wird erst bei 140° wasserfrei und schmilzt bei 257°; mit Kali geschmolzen zerfällt sie in CO_2 und Kynurin (S. 869).

Im Benzolkern carboxylirte Chinaldine **Chinaldincarbonsäuren** $C_9H_5(CO_2H)N(CH_3)$, α-Methylchinolin-carbonsäuren (ortho-, meta- und para) entstehen aus den 3 Amidobenzoësäuren durch Condensation mit Aldehyd (s. S. 865).

Eine Methylchinolincarbonsäure ist ferner die **Aniluvitoninsäure** $C_{11}H_9NO_2$, welche durch Kochen von Anilbrenztraubensäure entsteht (S. 572). Sie schmilzt bei 142° und bildet mit Kalk destillirt ein Methylchinolin.

α-Methylchinolin-β-carbonsäure $C_9H_5N(CH_3).CO_2H$. Ihr Aethylester entsteht durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester (S. 866), schmilzt gegen 71° und giebt durch Verseifung die freie Säure, welche bei 234° schmilzt.

γ-Methylchinolin-α-carbonsäure $C_9H_5N(CH_3)CO_2H$, durch Oxydation von Flavenol (S. 871) erhalten, schmilzt bei 182⁰, unter Zersetzung in CO_2 und γ-Methylchinolin (?)

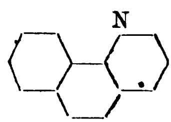
α,β-Chinolindicarbonsäure $C_9H_5N(CO_2H)_2$, **Acridinsäure** entsteht durch Oxydation von Acridin mit Chamäleon, krystallisirt in Nadeln oder Tafeln und zerfällt bei 120—130⁰ in CO_2 und β-Chinolincarbonsäure (Ber. **16**, 1610).

αβγ-Chinolintricarbonsäure $C_9H_4N(CO_2H)_3$ ist durch Oxydation von Methylacridin erhalten worden (Ber. **16**, 1808).

Complicirtere Chinoline.

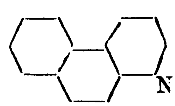
In analoger Weise wie vom Benzol C_6H_6 das Pyridin C_5H_5N, vom Naphtalin $C_{10}H_8$ das Chinolin C_9H_7N, leiten sich auch von den höher condensirten Benzolen entsprechende Chinoline ab.

Die sog. **Naphtochinoline** $C_{13}H_9N$ deriviren von Phenanthren durch Ersetzung einer CH-Gruppe durch Stickstoff:



α-Naphtochinolin

und



β-Naphtochinolin.

Sie entstehen aus α- und β-Naphtylamin durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure.

α-Naphtochinolin schmilzt bei 50⁰ und siedet bei 251⁰, **β-Naphtochinolin** schmilzt bei 90⁰. Durch Oxydation mit Chamäleon entstehen aus ihnen (in gleicher Weise wie aus Phenanthren Diphensäure, s. S. 848) zwei (α- und β-) Phenylpyridindicarbonsäuren $C_6H_4(CO_2H).C_5H_3N(CO_2H)$, welche durch Abspaltung von $2CO_2$ α- und β-Phenylpyridin (S. 859) bilden.

Isomer mit dem Naphtochinolin ist das **Phenanthridin**, in welchem eine der mittleren CH-Gruppen des Phenanthrens durch Stickstoff ersetzt ist. Das **Methylphenanthridin** $C_{13}H_8(CH_3)N$ ist aus Benzylidenorthotoluidin erhalten worden (s. S. 666).

Durch Erhitzen von m- und p-Diamidobenzol mit Glycerin etc. sind zwei sog. **Phenanthroline** $C_{12}H_8N_2$ erhalten worden, welche vom Phenanthren durch Ersetzung von 2 CH-Gruppen durch 2 N-Atome deriviren (Ber. **16**, 2522). Durch Oxydation bilden sie zwei Dipyridyldicarbonsäuren (S. 863).

Anthrachinolin $C_{17}H_{13}N = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH \diagdown}{\diagdown \dot{C}H \diagup}C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH:CH}{\diagdown N\ :\ \dot{C}H}$ entsteht aus Anthramin (S. 826) durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure; ferner durch Destillation von Alizarinblau mit Zinkstaub (S. 831). Es sublimirt in farblosen Blättchen, schmilzt

bei 170° und siedet bei 446°. Seine Lösungen zeigen intensive Fluorescenz. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht aus ihm ein Chinon, das dem Anthrachinon entspricht und dessen Dioxyverbindung das Alizarinblau darstellt.

Acridine.

Das **Acridin** $C_{13}H_9N$ derivirt von Anthracen durch Ersetzung einer mittleren CH-Gruppe durch Stickstoff. Synthetisch entsteht es durch Erhitzen von Diphenylamin und Ameisensäure oder von Formyldiphenylamin $(C_6H_5)_2N.CHO$ mit $ZnCl_2$ (Ber. **16**, 1802 und 1820, Ann. **224**, 1):

$$C_6H_5 \diagup\overset{N}{\underset{CHO}{|}}\diagdown C_6H_5 = C_6H_4\left\langle{N \atop CH}\right\rangle C_6H_4 + H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen aus Diphenylamin mit den höheren Fettsäuren homologe Acridine, in welchen der Wasserstoff der CH-Gruppe durch Alkyle ersetzt ist. Durch Oxydation des Acridins mit Chamäleon entsteht (durch Zerstörung eines Benzolkerns) die $\alpha\beta$-Chinolindicarbonsäure (S. 873).

Das Acridin ist auch aus o-Tolylanilin $C_6H_5.NH.C_6H_4.CH_3$ beim Leiten der Dämpfe durch ein glühendes Rohr (analog der Synthese des Anthracens) erhalten worden; ferner durch Erhitzen von Diphenylamin mit Chloroform u. $ZnCl_2$ auf 200° (Ber. **17**, 102). Es findet sich im Rohanthracen und löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit schön grüner Fluorescenz. Es sublimirt leicht in farblosen Blättchen, schmilzt bei 107° (111°), destillirt über 360° und besitzt einen sehr stechenden Geruch.

Methylacridin $C_{13}H_8(CH_3)N$, aus Diphenylamin und Essigsäure, schmilzt bei 114°, **Phenylacridin** $C_{13}H_8(C_6H_5)N$, aus Diphenylamin und Benzoësäure, schmilzt bei 181° und destillirt über 360°.

Mit Alkyljodiden bilden die Acridine Jodide, aus welchen durch Silberoxyd oder Alkalien eigenthümliche Ammoniumbasen gebildet werden (Ber. **17**, 1953).

Ein **Diamidophenylacridin** $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2=(C_6H_4.NH_2).C_{13}H_7(NH_2)N$ ist das **Chrysanilin**, welches als Nebenproduct bei der Rosanilinfabrikation erhalten wird. Mit Säuren (1 Aeq.) bildet es Salze, die Seide und Wolle schön gelb färben — *Mandarinengelb*. In weniger reinem Zustande bildet es das sog. *Ledergelb* (Xanthin). Mit wenig HCl-Rosanilin gemengt stellt es das sog. *Phosphin* (Granat) dar.

Durch Diazotirung und Kochen mit Alkohol (v. S. 592) entsteht aus dem Chrysanilin Phenylacridin. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird aus ihm (durch Abspaltung einer Amidgruppe) das sog. *Chrysophenol* $C_{19}H_{11}(OH)N.NH_2$ gebildet. Synthetisch ist das Chrysanilin durch Schmelzen von Triamidotriphenylmethan (aus o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin, S. 800) mit Arsensäure erhalten worden (Ber. **17**, 208, 433).

Chinoline mit zwei N-Atomen in einem Benzolkern sind das **Cinnolin** und **Chinoxalin**:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH:CH\\ \;\;\vert\\ N:N\end{array}\right. \qquad\qquad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N:CH\\ \;\;\vert\\ N:CH\end{array}\right.$$

Cinnolin **Chinoxalin.**

Der Cinnolinkern ist durch eine ringförmige Schliessung von Diazoverbindungen erhalten worden. So entsteht aus dem Diazochlorid der o-Amidophenylpropiolsäure (S. 755) beim Erwärmen auf 70⁰ die **Oxycinnolincarbonsäure** (Ber. **16**, 677):

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C:C.CO_2H\\ N:NCl\end{array}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OH):C.CO_2H\\ N\quad:\quad N\end{array}\right. + HCl.$$

In analoger Weise entsteht aus dem Diazochlorid der o-Amidopropenylbenzoësäure (S. 723) $C_6H_3(CO_2H)\left\{\begin{array}{l}C(CH_3):CH_2\\ N_2Cl\end{array}\right.$ die **Methylcinnolincarbonsäure** $C_6H_3(CO_2H)\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3):CH\\ N\;:\;N\end{array}\right.$ (Ber. 17, 724).

Die Oxycinnolincarbonsäure $C_8H_4(OH)N_2(CO_2H)$ schmilzt bei 260⁰ unter Spaltung in CO_2 und **Oxycinnolin** $C_8H_5(OH)N_2$, welches bei 225⁰ schmilzt und mit Zinkstaub erhitzt Cinnolin bildet.

Ein Dihydrocinnolin ist das sog. **Chinazol** $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH:CH\\ NH.NH\end{array}\right.$. Die **Aethylchinazolcarbonsäure** $C_8H_6(C_2H_5)N_2(CO_2H)$ ist durch Reduction von Nitroso-o-aethylamidozimmtsäure erhalten worden (Ber. **16**, 654).

Die Chinoxaline entstehen durch Condensation von o-Phenylendiaminen mit Glyoxal, Diketonen und analogen Verbindungen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\ NH_2\end{array}\right. + \begin{array}{c}COH\\ \vert\\ COH\end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N:CH\\ \;\;\vert\\ N:CH\end{array}\right. + 2H_2O$$

o-Phenylendiamin **Glyoxal** **Chinoxalin.**

In gleicher Weise wie Glyoxal reagiren Benzil, Phenanthrenchinon und Benztraubensäure (Ber. **17**, 319).

Eine eigenthümliche Bindung von 2 N-Atomen im hydrogenisirten Chinolinkern enthalten die sog. Oxychinizinderivate, welche durch Condensation von Phenylhydrazinen mit Acetessigester gebildet werden:

$$C_6H_5.N_2H_3 + C_6H_{10}O_3 = C_{10}H_{10}N_2O + H_2O + C_2H_5.OH.$$

Das so entstehende **Methyloxychinizin** $C_{10}H_{10}N_2O$ giebt durch Einwirkung von Methyljodid und Natronlauge ein **Dimethyloxychinizin** $C_{10}H_9N_2(CH_3)O$, eine bei 113⁰ schmelzende, in Wasser leicht lösliche Base, welche unter dem Namen Antipyrin als antipyretisches Mittel Anwendung findet (Ber. **17**, 2037).

Alkaloïde.

Als Alkaloïde bezeichnete man alle in den Pflanzen vorkommenden N-haltigen Körper von basischem (alkaliähnlichem) Charakter oder Verbindungen derselben, aus welchen Basen abgeschieden werden können. Viele derselben (wie Betaïn, Asparagin, Theïn) sind ihrer Constitution entsprechend im Vorhergehenden bei den verschiedenen Amidokörpern abgehandelt worden; von den übrigen sind die meisten näher erforschten in neuester Zeit als Derivate der Pyridin- und Chinolinbasen erkannt worden, welche aus ihnen leicht abgespalten werden können. Aehnlich den Benzolderivaten zeigen sie in ihrem Gesammtverhalten manches Uebereinstimmende; sie bilden meist die wirksamen Bestandtheile der als Heilmittel oder Gifte officinellen Pflanzendroguen.

Einige Alkaloïde sind sauerstofffrei und dann meist flüssig und flüchtig; die meisten enthalten jedoch Sauerstoff, sind fest und nicht flüchtig. Die meisten sind (gleich den Pyridin- und Chinolinbasen) tertiäre Amine; einige dagegen (Wasserstoff-additionsproducte des Pyridinkerns, S. 853) sind secundäre Amine. Alle diese Basen werden aus ihren Lösungen durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid und viele Doppelsalze (wie $HgJ_2.KJ$) gefällt; viele bilden mit Jod krystallinische Hyperjodide. Aus diesen Verbindungen können durch Alkalien wieder die Basen abgeschieden werden.

Piperidin $C_5H_{11}N$, **Hexahydropyridin** $CH_2 \langle {CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2} \rangle NH$, findet sich an Piperinsäure (S. 762) gebunden im Piperin (s. u.). Künstlich entsteht es aus Pyridin durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder leichter von Natrium auf die alkoh. Lösung (S. 856).

In gleicher Weise entstehen aus den homologen Pyridinen die homologen Piperidine, wie $C_5H_9(CH_3)NH$ (Ber. **17**, 389, 773). Umgekehrt wird das Piperidin durch Abspaltung von 6 H-Atomen (beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 300° oder Kochen mit Silberoxyd) zu Piperidin oxydirt. Durch Einwirkung von Brom auf Acetylpiperidin entstehen Pyridin und Brompyridine (Ber. **16**, 588).

Das Piperidin ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 106° siedet und nach Pfeffer

und Ammoniak riecht. Es reagirt alkalisch und bildet mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze. Als secundäres Amin kann in ihm der Imidwasserstoff durch Alkyle und Säureradicale ersetzt werden.

n-Methylpiperidin $C_5H_{10}N.CH_3$ und **n-Aethylpiperidin** $C_5H_{10}N.C_2H_5$ sind farblose Flüssigkeiten; ersteres siedet bei 107°, letzteres bei 128°. **n-Benzoylpiperidin** $C_5H_{10}N.C_7H_5O$, durch Einwirkung von Benzoylchlorid entstehend, ist ein krystallinischer Körper.

Ein analoges Säurederivat des Piperidins mit Piperinsäure ist das **Piperin** $C_{17}H_{19}NO_3 = C_5H_{10}N.C_{12}H_9O_3$, das in verschiedenen Pfefferarten (wie Papaver niger) vorkommt. Künstlich entsteht es durch Einwirkung von Piperinsäurechlorid auf Piperin. Es krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 128—129°. Mit alkoh. Kali gekocht zerfällt es in Piperidin und Piperinsäure.

Die homologen Piperidine entstehen aus den homologen Pyridinen durch Einwirkung von Natrium auf die alkoh. Lösung (s. o). **α-Propylpiperidin** $C_5H_9(C_3H_7)NH$ siedet bei 165—168°, **γ-Propylpiperidin** bei 157—161°; beide sind dem isomeren Coniin sehr ähnlich (Ber. **17**, 762).

α-Isopropylpiperidin $C_5H_9(C_3H_7)NH$, aus α-Isopropylpyridin (S. 859), siedet bei 162—164°, unterscheidet sich vom Coniin fast nur durch seine optische Inactivität (Ber. **17**, 1676).

Ein Tetramethylpiperidin $C_5H_6(CH_3)_4NH$ scheint das **Triacetonin** zu sein, welches aus Triacetonamin erhalten worden ist (s. S. 205).

Erhitzt man n-Dimethylpiperidinjodid $C_5H_{10}N(CH_3).CH_3J$ (aus n-Methylpiperidin mit CH_3J entstehend) mit Natron, so entsteht das sog. Dimethylpiperidin $C_5H_9N(CH_3)_2$, welches auch durch Erhitzen von HCl-Piperidin mit Methylalkohol auf 200° erhalten wird. Letzteres verbindet sich wieder mit Methyljodid zu einem Ammoniumjodide, das in Trimethylamin und Piperylen C_5H_8 gespalten wird. Ueber die Constitution des Dimethylpiperidins und des aus ihm entstehenden Kohlenwasserstoffes Piperylen (bei 42° siedend), s. Ber. **16**, 2058.

Coniin $C_8H_{17}N = C_5H_9(C_3H_7)NH$ ist dem α-Isopropylpiperidin (s. o.) sehr ähnlich, in seinen physiologischen Wirkungen letzterem ganz gleich, und unterscheidet sich von ihm fast nur durch seine optische Activität. Durch Erhitzen seines HCl-Salzes mit Zinkstaub entsteht das Conyrin genannte α-Propylpyridin (S. 859), welches mit HJ-Säure erhitzt wieder Coniin bildet.

Das Coniin findet sich im Schierling (Conium maculatum), namentlich in dem Samen, und wird durch Ausziehen

mit Essigsäure oder Destillation mit Soda gewonnen. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, von betäubendem Geruch, die bei 167—168° siedet. Es löst 25 % Wasser auf, das es beim Erwärmen unter Trübung wieder abscheidet; löst sich in 90 Th. Wasser. Lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab.

Durch Salpetersäure wird das Coniin zu Buttersäure, durch Chamäleon zu α-Pyridincarbonsäure oxydirt. Mit HJ-Säure erhitzt bildet es normales Octan C_8H_{18} (Ber. **16**, 590).

Als secundäres Amin bildet es Alkyl- und Acetylderivate. Seine Nitrosaminverbindung $C_8H_{16}N(NO)$ (Azoconhydrin) bildet mit P_2O_5 erwärmt Conylen C_8H_{14}, das bei 125° siedet. Das aus n-Methylconiin mit Methyljodid entstehende sog. Dimethylconiinjodid $C_8H_{16}N(CH_3).CH_3J$ zeigt ein analoges Verhalten wie das Piperidinderivat (s. o.) und zerfällt schliesslich in Trimethylamin und Conylen.

Mit alkalischer Bromlösung entsteht aus Coniin das Bromamin $C_8H_{16}NBr$ (v. S. 154), welches mit Alkalien und Säuren zwei Basen, eine tertiäre $C_8H_{15}N$ und eine secundäre $C_8H_{14}NH$ bildet (Ber. **16**, 558). Isomer mit ihnen ist das sog. **Paraconiin** $C_8H_{15}N$, das aus Normalbutylaldehyd durch Erhitzen mit Ammoniak erhalten wird (S. 195). Es siedet bei 168—170°, ist dem Coniin sehr ähnlich, giebt durch Oxydation neben Buttersäure eine Pyridincarbonsäure und muss daher als das Tetrahydrür eines Propylpyridins $C_5H_8(C_3H_7)N$ aufgefasst werden (Ber. **14**, 2105). Eine analoge Constitution besitzen wahrscheinlich auch die aus Amylaldehyd erhaltenen Basen Valeridin $C_{10}H_{19}N$ und Valeritrin $C_{15}H_{27}N$ (S. 195).

Ein Analogon des Coniins und Paraconiins ist auch das aus Tropin $C_8H_{15}NO$ (S. 882) entstehende **Tropidin** $C_8H_{13}N$, — ein bei 162° siedendes Oel, das Coniin-artig riecht. Beim Erhitzen seines HBr-Salzes mit Brom wird es in Methylbromid, Aethylenbromid und Dibrompyridin gespalten. Es stellt daher das Tropidin wahrscheinlich ein Aethylenmethyl-tetrahydropyridin $C_5H_6(C_2H_4)N(CH_3)$ dar (s. Ber. **15**, 1142).

In naher Beziehung zum Coniin steht das **Conhydrin** $C_8H_{17}NO$, das neben Coniin in Schierling vorkommt und bei der Destillation zuletzt übergeht. Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 120°, destillirt bei 240° und sublimirt gegen 100°. Mit P_2O_5 destillirt bildet es ein basisches Oel (Ber. **15**, 2315).

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ findet sich in den Blättern und Samen der Tabakpflanze; im gew. Tabak zu 7—8 %, im Havannatabak zu 2 %. Ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, vom sp. Gew. 1,011 bei 15°, von betäubendem Geruch. Siedet bei 250° unter theilweiser Zersetzung,

im H-Strom unzersetzt schon bei 150—200°. Es stellt eine zweisäurige tertiäre Base dar. Durch Oxydation mit Chamäleon bildet es Nicotinsäure, mit Schwefel oder Kupfer erhitzt Isodipyridin, und stellt daher das Hydrür eines Dipyridins dar (v. S. 857).

Sparteïn $C_{15}H_{26}O_2$, im Besenginster (Spartium scoparium) enthalten, ist ein bei 228° siedendes Oel.

Opiumbasen.

Im Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der grünen Samenkapseln des Mohns (Papaver somniferum) finden sich, neben Meconinsäure und Meconin (S. 738), eine Reihe von Basen, von denen erwähnt seien:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Papaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$	Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$.

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, schmeckt bitter und wirkt in geringen Mengen schlaferregend. Es reagirt alkalisch und stellt eine tertiäre einsäurige Base dar.

Die Lösungen des Morphins und seiner Salze werden durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt; die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch wenig Salpetersäure blutroth gefärbt. Es enthält zwei Hydroxyle, löst sich in Kalilauge und bildet Alkyl- und Säurederivate. Mit Zinkstaub destillirt bildet es Pyrrol, Pyridin, Chinolin und Phenanthren (neben Phenanthrenchinolin). Das aus Aethylmorphin durch Addition von CH_3J und Einwirkung von Silberoxyd entstehende Ammoniumhydrat bildet beim Erhitzen das Phenanthrenderivat $C_{15}H_{10}O_2$ (Ann. 222, 231).

Codeïn, Methylmorphin $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$ ist im Opium enthalten und entsteht aus Morphin mit Methyljodid und Kali. Krystallisirt aus Aether in grossen Prismen und schmilzt bei 150°.

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$ wird vom Morphin durch Kali, in dem es unlöslich ist, getrennt. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen und schmilzt bei 176°. Durch Kochen mit Wasser wird es in Meconin $C_{10}H_{10}O_4$ (S. 737) und **Cotarnin** $C_{12}H_{13}NO_3$ gespalten. Letzteres krystallisirt mit $1H_2O$ in Prismen und stellt ein Pyridinderivat dar. Durch Brom entsteht aus ihm Dibrompyridin; durch Kochen mit Salpetersäure bildet es **Cotarninsäure** $C_{11}H_{12}O_5$ und Apophyllensäure $C_8H_7NO_4$ (S. 861).

Chinabasen.

Die von verschiedenen Cinchonaarten stammende China-

rinde enthält ausser einem Gerbstoff und der Chinasäure (S. 732) eine Reihe von Basen, von denen folgende die wichtigsten sind:

Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	Conchinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$
Cinchonin	$C_{19}H_{22}N_2O$	Cinchonidin	$C_{19}H_{22}N_2O$ *).

Chinin und Cinchonin sind in der sog. Königsrinde in vorherrschender Menge vorhanden, während die mit ihnen isomeren Basen Chinidin und Cinchinodin in anderen Chinarinden vorwiegen.

Das **Chinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2$ findet sich in der gelben Calisaya-Rinde zu 2—3%. Es krystallisirt mit $3H_2O$ in Prismen oder wasserfrei (aus Alkohol und Aether) in seideglänzenden Nadeln, die bei 177° schmelzen. Es reagirt alkalisch, schmeckt bitter und bildet als zweisäurige Base primäre und secundäre Salze.

Von diesen Salzen findet namentlich das neutrale Sulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$ und das primäre HCl-Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$ in der Medicin Anwendung. Ersteres bildet langglänzende Nadeln und verwittert an der Luft zu einem weissen Pulver. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; die Lösung zeigt eine schön blaue Fluorescenz.

Fügt man zu der Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und dann Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löst. Durch alkoh. Jodlösung wird aus der essigsauren Lösung des Sulfates ein Hyperjodid gefällt, Herapathit genannt, das in goldglänzenden, smaragdgrünen Tafeln krystallisirt und das Licht wie Turmalin polarisirt.

Das Chinin ist ein tertiäres Diamin und bildet mit Methyljodid die Jodide $C_{20}H_{24}N_2O_2,CH_3J$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2CH_3J$, von denen ersteres beim Kochen mit Kalilauge das sog. Methylchinin $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$ bildet (v. S. 866).

Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ findet sich namentlich in der grauen Chinarinde (China Huanaco) (gegen 2,5%). Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, sublimirt im H-Strom in Nadeln und schmilzt gegen 250°. Gleich dem Chinin wirkt es fiebervertreibend, aber in geringerem Grade.

Das Chinin und Cinchonin enthalten ein Hydroxyl, das Chinin ausserdem noch eine Methoxylgruppe:

*) Das sog. Chinidin des Handels besteht meist aus Cinchonidin, zuweilen aus Conchinin.

$$\underset{\text{Cinchonin}}{C_{19}H_{21}(OH)N_2} \qquad \underset{\text{Chinin.}}{C_{19}H_{20}(O.CH_3)(OH)N_2}$$

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt bilden sie Acetylderivate. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird im Chinin die Methylgruppe abgespalten, unter Bildung von Apochinin $C_{19}H_{20}(OH)_2N_2$, das sich wie ein zweiwerthiges Phenol verhält. Alle weiteren Umwandlungen sprechen dafür, dass dem Cinchonin und Chinin ein Dichinolin (S. 867) zu Grunde liegt, in welchem ein Chinolinkern hydrogenisirt ist (wie im Hexahydropyridin, S. 876) und am Stickstoff eine Methylgruppe gebunden enthält (v. Ber. **14**, 1852).

$$\underset{\text{Hexahydrodichinolin}}{\begin{array}{l}C_9H_7N\\ |\\ C_9H_{12}NH\end{array}} \qquad \underset{\text{Cinchonin}}{\begin{array}{l}C_9H_7N\\ |\\ C_9H_{11}(OH)N.CH_3\end{array}} \qquad \underset{\text{Chinin.}}{\begin{array}{l}C_9H_6(O.CH_3)N\\ |\\ C_9H_{11}(OH)N.CH_3\end{array}}$$

Durch Oxydation entsteht aus Cinchonin Cinchoninsäure (S. 871), während aus Chinin die sog. Chininsäure (S. 872) gebildet wird. Beim Schmelzen mit Alkalien entsteht aus Cinchonin Chinolin C_9H_7N (neben β-Aethylpyridin und Fettsäuren), aus Chinin aber ein Methyloxychinolin $C_9H_6(O.CH_3)N$ (S. 868). Bei diesen Umwandlungen wird der hydrogenisirte Chinolinkern zerstört und sein Stickstoff als Ammoniak abgeschieden (genau die Hälfte des Gesammtstickstoffs der Chinabasen (Ann. **204**, 90) — ähnlich wie auch Hexapyridin leicht völlig zerstört wird.

Strychnosbasen.

In den Früchten der Strychnosarten, namentlich in den Brechnüssen (von Strychnos nux vomica) und Ignatiusbohnen (von Strychnos Ignatii) finden sich zwei sehr giftige Basen: Strychnin und Brucin.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$ krystallisirt in 4-seitigen Prismen, die bei 284° schmelzen, reagirt alkalisch und schmeckt äusserst bitter. Es stellt ein einsäuriges tertiäres Amin dar und bildet mit Kali geschmolzen Chinolin und Indol.

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ krystallisirt mit $4H_2O$ in Prismen und schmilzt wasserfrei bei 178°. In conc. Salpetersäure löst es sich mit rother Farbe, welche beim Erwärmen gelb und nach Zusatz von Zinnchlorür violett wird. Mit Kali destillirt bildet es β-Aethylpyridin und zwei Collidine.

Solanumbasen.

In einigen Solanumarten finden sich drei isomere und ihrer Constitution nach sehr ähnliche Alkaloide $C_{17}H_{23}NO_3$: Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, welche, in kleinen Mengen ins Auge gebracht, Pupillenerweiterung bewirken und daher als *Mydriatica* in der Augenheilkunde Anwendung finden. Alle drei werden beim Erhitzen mit Salzsäure

oder Barytwasser in Tropasäure (und Atropasäure, S. 753) und eine Base $C_8H_{15}NO$ gespalten:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3;$$

hierbei entsteht aus Atropin und Hyoscyamin Tropin, aus Hyoscin aber das isomere Pseudotropin. Umgekehrt entsteht beim Verdampfen von Tropasäure und Atropin mit verdünnter Salzsäure wieder Atropin.

Atropin, Daturin, $C_{17}H_{23}NO_3$ ist in der Tollkirsche (Atropa belladonna) und im Stechapfel (Datura Strammonium) enthalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen und schmilzt bei 115°.

Hyoscyamin $C_{17}H_{23}NO_3$ findet sich im Bilsenkraut (Hyoscyamus niger), im Stechapfel, in der Tollkirsche; ferner in der Duboisia myoporoïdes (Duboïsin). Krystallisirt aus Chloroform in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 108,5°. **Hyoscin** $C_{17}H_{23}NO_3$, im Bilsenkraut enthalten, bildet eine zähe Flüssigkeit.

Sehr ähnlich diesen Alkaloiden ist das **Belladonin** $C_{17}H_{23}NO_3$, das neben Atropin vorkommt und ebenfalls in Tropasäure und Tropin gespalten werden kann (Ber. **17**, 152, 383).

Das aus den drei Alkaloïden durch Spaltung erhaltene **Tropin** $C_8H_{15}NO$ (s. o.) krystallisirt aus Aether in Tafeln, schmilzt bei 62° und siedet bei 229°. Es ist eine tertiäre starke Base. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure oder mit Eisessig auf 180°, bildet es unter Wasserabspaltung Tropidin $C_8H_{13}N$ (s. S. 878) und stellt daher ein Oxyaethylmethyl-tetrahydropyridin $C_5H_7(C_2H_4.OH)N.CH_3$ dar (Ber. **15**, 1031) und gehört zu den sog. Alkinen (s. S. 333).

Als tertiäres Amin bildet Tropin mit Methyljodid die Verbindung $C_8H_{15}NO.CH_3J$, deren durch Silberoxyd entstehendes Hydroxyd beim Erhitzen das sog. **α-Methyltropin** $C_8H_{14}(CH_3)NO$ bildet. Letzteres giebt mit CH_3J sog. Dimethyltropinjodid, das mit Kali destillirt in Trimethylamin und **Tropiliden** C_7H_8 (bei 114° siedend) zerfällt (Ann. **217**, 133) (v. Piperylen, S. 877).

In gleicher Weise wie das Tropin mit Atropasäure Atropin bildet (s. o.), so vermag es auch mit anderen Säuren esterartige Verbindungen einzugehen, welche als Tropeïne bezeichnet werden (Ladenburg, Ann. **217**, 82). Unter ihnen ist das aus Tropin und Mandelsäure entstehende Phenylglycolyltropeïn oder **Homatropin** $C_5H_7N(CH_3).C_2H_4.O.CO.CH(OH).C_6H_5$ bemerkenswerth, welches an Stelle des Atropins Anwendung findet. Es ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in Prismen, schmilzt gegen 96° und findet als HBr-Salz Anwendung.

Von den zahlreichen anderen, nur wenig erforschten Alkaloiden seien noch erwähnt:

Veratrin $C_{22}H_{49}NO_9$, **Cevadin**, findet sich neben Veratrumsäure (S. 725) und einigen anderen Alkaloiden in der weissen Nieswurzel (von Veratrum album) und im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla). Krystallisirt aus Alkohol in Prismen und schmilzt bei 205°. Löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählig blutroth wird.

Sinapin $C_{16}H_{23}NO_5$ findet sich als CN.SH-Salz im weissen Senfsamen. Das freie Sinapin ist leicht löslich und zersetzlich. Mit Alkalien gekocht zerfällt es in Cholin (S. 334) und Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$, welche eine Butylengallussäure darstellt.

Terpene.

Als Terpene bezeichnet man die dem Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ analogen Kohlenwasserstoffe, welche in vielen dem Pflanzenreich entstammenden sog. aetherischen Oelen und Harzen vorkommen. Dieselben sind in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnlich und unterscheiden sich meist nur durch ihre physikalischen Eigenschaften: die Siedetemperatur (bei 150—180° liegend), den Geruch, ihr verschiedenes Verhalten gegen polarisirtes Licht. Alle bisher untersuchten natürlichen Terpene $C_{10}H_{16}$, welche optisch activ sind, können durch wiederholte Destillation oder durch Schütteln mit wenig conc. Schwefelsäure in ein und dieselbe optisch inactive Modification — das feste Camphen oder Tereben $C_{10}H_{16}$ umgewandelt werden. Durch Entziehung von 2 H-Atomen entsteht aus Camphen und den Terpenen gew. Cymol $C_{10}H_{14}$ (Normalpropyl-methylbenzol). Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bilden sie (neben anderen Säuren) Toluylsäure und Terephtalsäure. Es kann daher das Camphen als ein Benzoladditionsproduct, als Cymoldihydrür $C_{10}H_{14},H_2$ aufgefasst werden. Es sind nun, der Benzoltheorie entsprechend, 3 verschiedene p-Cymoldihydrüre möglich. Indessen beruht die Existenz der verschieden optisch activen Terpene wohl meist auf Isomerieverhältnissen ganz anderer Natur, — ähnlich wie von der inactiven Dioxybernsteinsäure verschiedene active Weinsäuren etc. deriviren.

Terpentinöl $C_{10}H_{16}$. Der den Nadelhölzern entfliessende Harzsaft, Terpentin genannt, besteht aus einer Lösung von Harz in Terpentinöl, welches beim Destilliren mit Wasser übergeht, während das Harz (Colophonium) zurückbleibt. Die aus den verschiedenen Nadelhölzern gewonnenen Terpentinöle zeigen einige Verschiedenheiten, namentlich in ihrem Rotationsvermögen.

Das deutsche Terpentinöl (von *Pinus silvestris* und *Abies excelsa*), das französische (von *Pinus maritima*), das venetianische (von *Larix europaea*) und einige andere sind linksdrehend, das englische dagegen (von *Pinus australis*) ist rechtsdrehend. Das käufliche Terpentinöl enthält gew. Säuren (Ameisensäure etc.) und wird zur Reinigung mit Natronlauge geschüttelt und mit Wasserdampf destillirt.

Das Terpentinöl ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 158—160° siedet; sp. Gew. 0,86—0,89. In Wasser ist es fast unlöslich, mischt sich mit abs. Alkohol und Aether, löst Schwefel, Phosphor, Harze und Kautschuck und dient zur Bereitung von Firnissen und Oelfarben.

An der Luft absorbirt das Terpentinöl allmählig Sauerstoff (unter Ozonbildung) und verharzt unter Bildung von Säuren (Ameisensäure, Essigsäure); zugleich entsteht in geringer Menge Cymol, das auch durch Schütteln von Terpentinöl mit Schwefelsäure ($^1/_{20}$ Th.) und Destillation gebildet wird. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen aus Terpentinöl verschiedene Fettsäuren, Terebinsäure, Toluylsäure und Terephtalsäure. Durch Chromsäuremischung entsteht Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ (S. 466); Terephtalsäure scheint nur dann zu entstehen, wenn das Terpentinöl schon Cymol enthält.

Mit Chlor vereinigt sich Terpentinöl bei —15° zu einem dickflüssigen **Dichloride** $C_{10}H_{16}Cl_2$, das beim Erwärmen in 2HCl und Cymol zerfällt. Das **Dibromid** $C_{10}H_{16}Br_2$ giebt beim Erwärmen mit schwachen Basen (Anilin) Cymol, welches auch beim Kochen von Terpentinöl mit Jod gebildet wird.

Hydrüre des Terpentinöls sind: **Hydrocamphen** $C_{10}H_{18}$ entsteht neben Camphen aus Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ durch Einwirkung von Natrium und bildet eine bei 140° schmelzende weisse Masse, die leicht sublimirt. **Menthen** $C_{10}H_{18}$, aus Mentacamphen $C_{10}H_{20}O$ mit P_2O_5 entstehend, ist flüssig und siedet bei 167°. **Terpentetrahydrür** $C_{10}H_{20}$, aus Terpentinöl durch Erhitzen mit Jodphosphonium entstehend, siedet bei 160°.

Bei längerem Stehen von wasserhaltigem Terpentinöl oder

durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure (Ber. **12**, 1406) entsteht aus Terpentinöl das sog. **Terpinhydrat** $C_{10}H_{16}.2H_2O+H_2O$. Es bildet grosse rhombische Krystalle, ist geruchlos und löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Es schmilzt gegen 100°, verliert Wasser und geht in das sog. wasserfreie **Terpin** $C_{10}H_{16}.2H_2O$ über, das bei 103° schmilzt und in feinen Nadeln sublimirt. Erhitzt man die wässerige Lösung von Terpin mit wenig Salzsäure oder kocht man Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit Wasser oder alkoh. Kali, so entsteht **Terpinol** $(C_{10}H_{16})_2.H_2O$, ein nach Hyacinthen riechendes Oel, das bei 168° siedet.

Mit Chlorwasserstoff bildet Terpentinöl die Verbindungen $C_{10}H_{16}.HCl$ und $C_{10}H_{16}.2HCl$. **Terpenmonohydrochlorid** $C_{10}H_{16}.HCl$ entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in Terpentinöl; die Lösung erwärmt sich und scheidet beim Abkühlen die krystallinische Verbindung ab. Das Hydrochlorid (sog. *künstlicher Campher*) bildet dem Campher ähnliche Krystalle, riecht wie Campher, schmilzt bei 125°, siedet bei 210° und sublimirt in Nadeln. Das aus französischem und amerikanischem Terpentinöl entstehende Hydrochlorid ist linksdrehend, das aus englischem Terpentinöl ist rechtsdrehend und schmilzt bei 131°.

Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ entsteht beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung von Terpentinöl, unter Vermeidung von Erwärmung; durch Wasser wird es als krystallinisch erstarrendes Oel abgeschieden. Aus allen verschiedenen Terpentinölen wird ein und dasselbe Dihydrochlorid erhalten; es krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 49°.

Als Camphene bezeichnet man die festen Terpene $C_{10}H_{16}$, welche meist aus den Hydrochloriden der Terpene durch Erhitzen mit alkoh. Kali oder mit fettsauren Salzen (trockener Seife) erhalten werden. Die aus den verschiedenen Terpentinölen gewonnenen Camphene zeigen einige Verschiedenheiten, namentlich in ihrem Rotationsvermögen. Sie schmelzen bei 45—52° und sieden alle gegen 160°.

Mit HCl verbinden sie sich zu festen Hydrochloriden, aus denen durch alkoh. Kali wieder die Camphene regenerirt werden. Durch Chromsäuremischung werden sie zu Campher (activem und inactivem) oxydirt.

Das **Terecamphen**, aus französischem Terpentinöl, ist linksdrehend und schmilzt bei 45—48°. **Austracamphen**, aus englischem Terpentinöl, ist dem Terecamphen ganz gleich, aber rechtsdrehend. **Borneocamphen (Camphercamphen)** aus Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (aus Borneol und HCl) beim Erhitzen mit alkoh. Kali und aus Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (S. 887) durch Natrium entstehend, schmilzt bei 51—52° und ist geschmolzen rechtsdrehend.

Inactives Camphen (Tereben), durch wiederholtes Schütteln von Terpentinölen mit Schwefelsäure (neben Cymol, Terpilen etc.) entstehend (S. 883), bildet salmiakähnliche Krystalle, schmilzt bei 50° und siedet bei 160°.

Von anderen flüssigen Terpenen $C_{10}H_{16}$ sind zu erwähnen:

Isoterpen, aus Terpinhydrat durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, siedet bei 179°. **Terpilen**, neben Tereben entstehend (s. o.), siedet bei 178°. **Borneeën**, aus Borneocamphen mit P_2O_5, siedet bei 178°.

Aus aetherischen Oelen sind abgeschieden worden:

Citren, aus Citronenöl, bei 173° siedend; **Hesperiden**, aus Orangenöl (bei 176°); **Thymen** aus Thymianöl (neben Cymol und Thymol) (bei 160—165°); **Carven** aus Kümmelöl (neben Carvol $C_{10}H_{14}O$) (bei 176°); **Oliben** aus Weihrauchöl (bei 157°); **Eucalypten** aus austral. Eucalyptusöl etc.

Homologe Terpene sind durch Einwirkung von Natrium auf das Gemenge von Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (bei 155° schmelzend) (S. 887) mit Alkyljodiden erhalten worden. **Aethylcamphen** $C_{10}H_{15}(C_2H_5)$ ist eine nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit, die bei 198—200° siedet. **Isobutylcamphen** $C_{10}H_{15}(C_4H_9)$ siedet bei 228°.

Polymere Terpene $C_{15}H_{24}$, bei 250—270° siedend, sind aus Wachholderbeeröl, aus Cubebaöl, aus Capaïvaöl abgeschieden worden. Ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ ist das **Colophen**, das durch Destillation von Colophonium und aus Terpentinöl mit Schwefelsäure erhalten wird und bei 318° siedet.

Campher.

Als Campher bezeichnet man sauerstoffhaltige, eigenthümlich riechende Körper, welche in naher Beziehung zu den Terpenen stehen, häufig mit letzteren in Pflanzensecreten vorkommen und auch künstlich durch Oxydation derselben erhalten werden können (in geringer Menge). Der gew. Japancampher $C_{10}H_{16}O$ steht zum Borneocampher $C_{10}H_{18}O$ in der Beziehung eines Ketones zum secundären Alkohol. Dem entsprechend verbindet er sich mit Hydroxylamin zu einem Acetoxim. Mit Zinkchlorid oder P_2O_5 destillirt bildet der gew. Campher Cymol (S. 540), mit Jod erhitzt bildet er Oxycymol (Carvacrol, S. 639). Demnach kann seine Constitution (nach A. Kekulé) durch folgende Formel ausgedrückt werden (vgl. Ber. 16, 2260):

$C_3H_7.CH\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-CH}\rangle C.CH_3$ $\qquad$ $C_3H_7.C\langle{}^{CH-C(OH)}_{CH=C}\rangle C.CH_3$

Gew. Campher $\qquad$ **Carvacrol.**

Der **gew.** oder **Japancampher** findet sich in dem in Japan und China wachsenden Campherbaum (*Laurus Camphora*) und wird durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation gewonnen. Künstlich wird er (mit verschiedenem Drehungsvermögen) in geringer Menge durch Oxydation von Terpenen und Camphenen erhalten. Er bildet eine farblose durchscheinende Masse und krystallisirt aus Alkohol oder beim Sublimiren in glänzenden Prismen, vom sp. Gew. 0,985. Er verflüchtigt sich schon bei gew. Temperatur, schmilzt bei 175° und destillirt bei 204°. Seine alkoh. Lösung ist rechtsdrehend. Mit P_2O_5 destillirt bildet Campher reines Cymol (s. S. 540); beim Kochen mit Jod entsteht Carvacrol (S. 639). Beim Kochen mit Salpetersäure bildet er verschiedene Säuren, namentlich Camphersäure und Camphoronsäure. Das mit Hydroxylamin entstehende Campheroxim $C_{10}H_{16}(N.OH)$ schmilzt bei 115° (s. Ber. **17**, 805).

Beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Lösung von Campher entstehen zwei **Monochlorcampher** $C_{10}H_{15}ClO$, bei 84° und bei 100° schmelzend, von denen letztere Modification in die erstere umgewandelt werden kann; ferner zwei **Dichlorcampher** $C_{10}H_{14}Cl_2O$ (Ber. **16**, 218). Durch Einwirkung von PCl_5 auf Campher entstehen zwei **Campherdichloride** $C_{10}H_{16}Cl_2$, bei 70° und 155° schmelzend.

Durch Einwirkung von Brom entstehen **Monobromcampher** $C_{10}H_{15}BrO$, bei 84° schmelzend, und zwei **Dibromcampher** $C_{10}H_{14}Br_2O$, welche bei 61° und 115° schmelzen; erstere Modification geht beim Erhitzen mit Brom in letztere über.

Durch Erwärmen von Bromcampher mit Salpetersäure entsteht ein **Nitrocampher** $C_{10}H_{15}(NO_2)O$, der bei 83° schmilzt und durch HgNa zu **Amidocampher** $C_{10}H_{15}(NH_2)O$ (einer wachsartigen Masse, die bei 246° siedet) reducirt wird.

Lässt man auf die Lösung von Campher in Toluol Natrium einwirken, so scheidet sich ein Gemenge von **Natriumcampher** und **Borneolcampher** aus:

$$2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO.$$

Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf diese Natriumverbindungen entstehen aus ihnen Alkylverbindungen. **Aethylcampher** $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$ ist eine bei 230° siedende Flüssigkeit.

Das in naher Beziehung zum gew. Campher stehende **Carvol** $C_{10}H_{14}O$ (s. S. 640) enthält gleich ersterem eine Ketongruppe, da

es mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin Verbindungen eingeht (Ber. 17, 1577).

Die in verschiedenen Pflanzen vorkommenden Campher zeigen, ähnlich wie die Terpentinöle, einige Verschiedenheiten. Der im Oel von Matricaria Parthenium enthaltene **Matricariacampher** ist linksdrehend und giebt durch Oxydation mit Salpetersäure Linkscamphersäure. Das **Absinthol**, aus Wermuthöl (von Artemisia Absinthium), ist flüssig und siedet bei 195°. Aehnliche flüssige Campher sind auch durch Oxydation einiger Terpene erhalten worden. Ein polymerer Campher ist das **Caryophyllin** $C_{20}H_{32}O$, das in den Gewürznelken enthalten ist und über 300° schmilzt.

Borneocampher, Borneol $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}.OH$, findet sich in Dryobalanops Camphora, einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume. Künstlich wird er aus gew. Campher durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung gewonnen (Ber. 17, 1037). Er ist dem Japancampher sehr ähnlich und besitzt zugleich einen pfefferähnlichen Geruch. Er sublimirt in sechsseitigen Blättchen, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°. Die alkoh. Lösung ist rechtsdrehend.

Durch Salpetersäure wird Borneol zunächst zu gew. Campher und dann zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt. Als Alkohol bildet Borneol beim Erhitzen mit organischen Säuren oder Säureanhydriden Ester, welche theils fest, theils flüssig sind. Der Acetylester $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, bei 221° siedend, entsteht auch aus Camphenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$, (aus Camphercamphen, S. 885) durch Silberacetat. Durch Erhitzen mit P_2O_5 entsteht aus Borneol das flüssige **Borneen** $C_{10}H_{16}$; durch PCl_5 oder conc. Salzsäure entsteht das **Borneolchlorid** $C_{10}H_{17}Cl$, das bei 148° schmilzt.

Mentacampher $C_{10}H_{20}O$, **Menthol**, scheidet sich aus dem Pfeffermünzöl (aus Mentha piperita) beim Abkühlen krystallinisch aus, schmilzt bei 42°, siedet bei 213° und ist linksdrehend. Mit Säuren bildet er Ester; mit conc. Salzsäure das flüssige Mentholchlorid $C_{10}H_{19}Cl$. Mit P_2O_5 destillirt bildet er Menthen $C_{10}H_{18}$ (S. 884).

Durch Oxydation sind aus den Camphern verschiedene Säuren erhalten worden, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist.

Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ entsteht durch Destillation von Campher über erhitztem Natronkalk, schmilzt bei 95° und wird durch Salpetersäure zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt.

Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$ entsteht durch

Kochen von Campher mit Salpetersäure (Ann. 163, 323), wobei direct 3 O-Atome fixirt werden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, schmilzt bei 178° und zersetzt sich weiter in Wasser und ihr Anhydrid $C_8H_{14}(CO)_2O$; letzteres sublimirt leicht in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 217° und siedet bei 270°.

Die aus gew. Campher entstehende Camphersäure ist rechtsdrehend, die aus Matricariacampher aber linksdrehend; durch Mengen beider Säuren entsteht die inactive Paracamphersäure.

Durch Schmelzen von Camphersäure mit Kali entsteht Isopropylbernsteinsäure (S. 422) und entspricht daher ihre Constitution vielleicht der Formel $C_3H_7.CH\begin{cases}CH:C(CH_3)CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{cases}$ (Ann. 220, 278).

Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$, bei der Darstellung der Camphersäure entstehend, krystallisirt mit $1H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 115° und destillirt unzersetzt.

Harze.

In naher genetischer Beziehung zu den Terpenen stehen die Harze, welche zugleich mit ersteren in Pflanzen vorkommen und durch Oxydation derselben an der Luft gebildet werden. Ihre natürlichen dicken Lösungen in aetherischen Oelen und Terpentinölen werden Balsame (Terpentine) genannt, während die eigentlichen Hartharze feste amorphe, meist glasglänzende Körper darstellen. Ihre Lösungen in Alkohol, Aether oder Terpentinölen bilden die technischen Harzfirnisse.

Die meisten natürlichen Harze scheinen aus einem Gemenge verschiedener eigenthümlicher Säuren, der Harzsäuren zu bestehen. Durch Alkalien werden sie zu den sog. Harzseifen gelöst, aus denen durch Säuren wieder die Harzsäuren gefällt werden. Beim Schmelzen mit Alkalien entstehen aus ihnen verschiedene Benzolverbindungen (Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure); mit Zinkstaub destillirt bilden sie Benzole, Naphtalin etc.

Colophonium findet sich im Terpentin (S. 884) und hinterbleibt bei der Destillation desselben als geschmolzene Masse (Geigenharz). Es besteht wesentlich aus der **Abietinsäure** $C_{44}H_{64}O_5$

(Sylvinsäure), welche durch heissen Alkohol ausgezogen wird, in Blättchen krystallisirt und bei 139° (165°) schmilzt. Durch Oxydation bildet sie Trimellithsäure, Isophtalsäure und Terebinsäure.

Gallipotharz, aus pinus maritima, enthält **Pimarsäure** $C_{20}H_{30}O_2$, welche der Sylvinsäure sehr ähnlich ist und im Vacuum destillirt in letztere übergeht.

Gummilack, aus ostindischen Feigenbäumen gewonnen, bildet geschmolzen den Schellack, welcher zur Bereitung von Siegellack und Firnissen dient.

Ein fossiles Harz ist der in Braunkohlenlagern vorkommende Bernstein, der aus Bernsteinsäure, zwei Harzsäuren und einem flüchtigen Oele besteht. Nach dem Schmelzen ist er in Alkohol und Terpentinöl leicht löslich und dient zur Bereitung von Firnissen.

Zu den sog. Gummi- oder Schleimharzen, welche mit Pflanzenschleimen und Gummi gemengt im Milchsafte von Pflanzen vorkommen, gehören Gummigutt, Euphorbium, Asa foetida, ferner Kautschuck nnd Guttapercha.

Glycoside.

Als Glycoside bezeichnet man die in den Pflanzen vorkommenden Substanzen, welche durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten in Zuckerarten (meist Traubenzucker) und andere Körper (Alkohole, Aldehyde, Phenole) gespalten werden; sie sind daher als aetherartige Verbindungen der Glycosen aufzufassen. Verschiedene derselben, welche meist auch synthetisch erhalten werden können, sind schon im Früheren bei ihren Spaltungsproducten beschrieben worden. Von den anderen weniger erforschten seien erwähnt:

Aesculin $C_{15}H_{16}O_9$, in der Rinde der Rosskastanie enthalten, krystallisirt mit $1^1/_2$ H_2O in feinen Nadeln, schmilzt wasserfrei gegen 160° und wird durch Säuren oder Fermente in Glycose und Aesculetin $C_9H_6O_4$ (Dioxycumarin, S. 763) gespalten. Isomer mit Aesculin ist **Daphnin** $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O$, aus der Rinde von Daphne alpina, das bei 200° schmilzt und in Glucose und Daphnelin $C_9H_6O_4$ (Dioxycumarin, S. 763) gespalten wird.

Arbutin $C_{12}H_{16}O_7$ und **Methylarbutin** $C_{13}H_{18}O_7$ finden sich in den Blättern der Bärentraube (Arbutus uva ursi); durch Spaltung entstehen aus ihnen neben Traubenzucker Hydrochinon resp. Methylhydrochinon. Das Arbutin krystallisirt mit $^1/_2$—1 Mol.

Wasser in feinen Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 187° (Ber. 16, 1925) und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Methylarbutin krystallisirt mit $1 H_2O$ und schmilzt bei 176°. Künstlich entsteht es aus Arbutin durch Einwirkung von Methyljodid und Kali, ferner aus Methylhydrochinon mit Acetochlorhydrose (S. 494).

Hesperidin $C_{22}H_{26}O_{12}$, in den unreifen Früchten von Orangen, Citronen etc. enthalten, bildet aus Alkohol feine Nadeln, schmilzt bei 251° und wird in Traubenzucker und **Hesperitin** $C_{16}H_{14}O_6$ gespalten, welches weiter beim Kochen mit Kalilauge in Hesperitinsäure (Isoferulasäure, S. 761) und Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ zerfällt.

Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10}$ findet sich in der Wurzelrinde verschiedener Fruchtbäume, krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen Prismen und schmilzt wasserfrei bei 108°. Durch Spaltung entstehen aus ihm Traubenzucker und **Phloretin** $C_{15}H_{14}O_5$ (farblose Blättchen), das weiter durch Alkalien in Phloretinsäure (S. 720) und Phloroglucin zerlegt wird.

Quercitrin $C_{36}H_{38}O_{20}$ findet sich in der Rinde von Quercus tinctoria und dient unter dem Namen Quercitron als gelber Farbstoff. Es bildet gelbe Nadeln oder Blättchen und zerfällt durch Spaltung in Isodulcit (S. 483) und **Quercetin** $C_{24}H_{16}O_{11} + 3H_2O$. Letzteres bildet ein Hexaaethyl- und ein Octoacetylderivat (Ber. 17, 1680); beim Schmelzen mit Kali entstehen Protocatechusäure und andere Säuren.

Saponin $C_{32}H_{54}O_{18}$, aus der Seifenwurzel, bildet ein weisses amorphes Pulver, das zum Niessen reizt und in wässeriger Lösung stark schäumt. Durch Spaltung entstehen aus ihm Glycose und Sapogenin $C_{14}H_{22}O_4$.

Glycoside, deren Spaltungsproducte zur Fettreihe gehören, sind:

Convolvulin $C_{31}H_{50}O_{16}$, aus der Jalapawurzel (von Convolvulus purga), bildet eine gummiartige Masse, die stark purgirend wirkt. Löst sich in Alkalien zu **Convolvulinsäure** $C_{31}H_{52}O_{17}$ (?), welche durch Salpetersäure zu **Ipomsäure** $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{16}(CO_2H)_2$ oxydirt wird.

Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$, aus Convolvulus orizabensis, ist dem Convolvulin sehr ähnlich und giebt analoge Derivate.

Myronsäure $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$ findet sich im schwarzen Senfsamen als Kaliumsalz, welches aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Barytwasser oder durch Einwirkung des in den Samen enthaltenen Fermentes Myrosin wird es in Glycose, Allylsenföl und primäres Kaliumsulfat gespalten:

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_3H_5.N{:}CS + SO_4KH.$$

Unter dem Namen **Bitterstoffe, indifferente Substanzen** fasste man verschiedene Pflanzenstoffe von wenig ausgeprägtem chemischen Charakter zusammen, von denen viele schon ihre Stellung im chemischen System gefunden haben. Zu den noch nicht erforschten gehören:

Aloïn $C_{17}H_{18}O_7$ findet sich in der **Aloë**, dem eingetrockneten Safte verschiedener Aloëarten, bildet feine Nadeln, schmeckt sehr bitter und wirkt stark purgirend. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entstehen aus ihm Aloëtinsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_2$ und Chrysaaminsäure (S. 832).

Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$, in den spanischen Fliegen und anderen Insecten enthalten, krystallisirt in Prismen oder Blättchen, schmilzt bei 218° und sublimirt leicht. Es schmeckt sehr bitter und zieht auf der Haut Blasen.

Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$ scheint ein Gemenge von **Pikrotoxinin** und **Pikrotin** zu sein, in welche es leicht zerfällt (Ber. **17**, Ref. 210). Es findet sich in den Kokkelskörnern und krystallisirt in feinen Nadeln.

Santonin $C_{15}H_{18}O_3$ bildet den wirksamen Bestandtheil des Wurmsamen, krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt bei 170°. In Alkalien löst es sich zu Salzen der **Santoninsäure** $C_{15}H_{20}O_4$, aus denen durch Mineralsäuren wieder Santonin gefällt wird. Durch Kochen mit Barytwasser entstehen Salze der isomeren **Santonsäure** $C_{15}H_{20}O_4$, welche bei 160—163° schmilzt. Das Santonin steht daher zur Santoninsäure und Santonsäure in ähnlicher Beziehung, wie Cumarin zur Cumarinsäure und Cumarsäure. Durch Kochen von Santonin mit HJ-Säure und Phosphor entstehen 2 isomere Säuren $C_{15}H_{20}O_3$ (Santonsäuren), welche mit Barythydrat erhitzt ein Dimethylnaphtol $C_{10}H_5(CH_3)_2.OH$ bilden (Ber. **16**, 827).

Von den bisher noch nicht erforschten natürlichen **Farbstoffen**, von denen einige den Phtaleïnen (S. 813) analog constituirt scheinen, seien erwähnt:

Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$ bildet den Farbstoff des Brasilien- und Fernambukholzes (Rothholz), krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln und löst sich in Alkalien mit carminrother Farbe. Durch Destillation bildet es Resorcin.

Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$, in den Safflorblättern (von Cartamus tinctorium) enthalten, wird aus der Lösung in Soda durch Essigsäure als dunkelrothes, nach dem Trocknen metallglänzendes Pulver gefällt. Löst sich in Alkohol und Alkalien mit schön rother Farbe. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Paraoxybenzoësäure.

Curcumin $C_{14}H_{14}O_4$, der Farbstoff der Curcumawurzel, krystallisirt in orangegelben Prismen, schmilzt bei 177° und löst sich

in Alkalien zu braunrothen Salzen. Durch Oxydation von Diaethylcurcumin mit Chamäleon entsteht Aethylvanillinsäure.

Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$, Porrissäure, findet sich als Magnesiumsalz im sog. Purrée (jaune indien), einem aus Indien und China kommenden gelben Farbstoffe unbekannten Ursprungs. Krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es gespalten in Glycuronsäure (S. 481) und **Euxanthon** $C_{13}H_8O_4$, das in gelben Nadeln sublimirt und bei 232° schmilzt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht aus ihm **Euxanthonsäure** $C_{13}H_{10}O_3$ und dann Hydrochinon. Mit Zinkstaub destillirt bildet es das sog. Methylendiphenyloxyd $C_{13}H_{10}O$ (S. 792).

Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$ findet sich im Campechenholz (Blauholz), ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt mit $3H_2O$ in gelblichen Prismen. Löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe. Durch Destillation oder Schmelzen mit Kali entstehen aus ihm Pyrogallussäure und Resorcin. Beim Stehen der ammoniak. Lösung von Hämatoxylin an der Luft entsteht **Hämateïn-ammoniak** $C_{16}H_{11}(NH_4)O_6$, aus welchem durch Essigsäure das freie **Hämateïn** $C_{16}H_{12}O_6$ abgeschieden wird, als ein rothbrauner, nach dem Trocknen metallglänzender Körper (Ber. **15**, 2337).

Gentisin $C_{14}H_{10}O_5$, in der Gentianawurzel enthalten, krystallisirt in gelben Nadeln und bildet mit Kali geschmolzen Hydrochinoncarbonsäure (S. 724) und Phloroglucin.

Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$ findet sich in den Blüthen einiger Pflanzen und namentlich in der Cochenille, einem auf verschiedenen Cactusarten heimischen Insecte. Sie stellt eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche, purpurrothe, amorphe Masse dar und bildet mit Alkalien rothe Salze. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in eine nicht gährungsfähige Zuckerart und in **Carminroth** $C_{11}H_{12}O_7$ gespalten. Mit Zinkstaub destillirt bildet sie einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Durch Kochen von Carminsäure mit Salpetersäure entsteht eine Trinitrokresotinsäure $C_8H_5(NO_2)_3O_3 + H_2O$, **Nitrococcussäure** genannt.

Chlorophyll, Blattgrün, findet sich in allen grünen Pflanzentheilen in den Chlorophyllkörnern, welche ausserdem Wachs und andere Substanzen enthalten. Die Zusammensetzung des Chlorophylls ist noch nicht ermittelt; ein Eisengehalt scheint wesentlich zu sein.

Im Nachfolgenden finden noch einige Thierstoffe Besprechung, deren ausführliche Behandlung in das Gebiet der physiologischen Chemie fällt.

Gallenstoffe.

In der Galle, dem flüssigen Secrete der Leber, welches die Verdauung der Fette bewirkt, finden sich (ausser Fetten, Schleimstoffen und Eiweissstoffen) die Natriumsalze zweier eigenthümlichen Säuren, der Glycocholsäure und Taurocholsäure; ferner Cholesterin und einige Gallenfarbstoffe (Bilirubin, Biliverdin).

Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ (oder $C_{25}H_{42}O$) findet sich ausser in der Galle, auch im Blut, im Gehirn und im Eigelb; ferner in dem Samen und Keimlingen vieler Pflanzen, in denen es häufig mit Fetten verwechselt wurde. Es löst sich in Alkohol und Aether, krystallisirt mit $1H_2O$ in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, schmilzt bei 145° und destillirt fast unzersetzt gegen 360°. Fügt man zu der Lösung von Cholesterin in Chloroform Schwefelsäure, so färbt sich das Chloroform purpurroth und nimmt beim Verdunsten eine blaue, dann grüne und zuletzt gelbe Färbung an. Das Cholesterin verhält sich chemisch wie ein einwerthiger Alkohol und bildet mit Säuren Ester.

Glycocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$ wird aus ihrem Natriumsalz (s. o.) durch verdünnte Schwefelsäure krystallinisch abgeschieden, ist in Wasser schwer löslich und bildet mit 1 Aeq. der Basen krystallinische Salze. Fügt man zu Glycocholsäure Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure, so entsteht eine purpurrothe Färbung. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie in Glycocoll und **Cholsäure** (Cholalsäure) $C_{24}H_{40}O_5$, welche aus Alkohol und Aether mit $2^1/_2$ H_2O in glänzenden Quadratoctaëdern krystallisirt, die an der Luft verwittern. Sie ist eine einbasische Säure; ihre Ester sind krystallinisch.

Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$ ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Cholsäure und Taurin (S. 337).

Ueber die Abscheidung von Glycocholsäure und Taurocholsäure aus der Galle s. Jour. pract. Chem. **19**, 305.

Leimsubstanzen, Albuminoïde.

Als solche bezeichnet man die stickstoffhaltigen, meist organisirten Substanzen, welche beim Kochen mit Wasser Leim bilden, und unterscheidet dieselben als Collagene und Chondrogene. Die ersteren bilden die Knochenknorpel und Sehnen, das Bindegewebe, die Haut und Fischblase, und

geben den gew. Knochenleim; die letzteren, in den nicht verhärtenden Knorpeln enthalten, geben Chondrin oder Knorpelleim. Beide sind ihrer Zusammensetzung nach den Eiweissstoffen sehr ähnlich, und unterscheiden sich von letzteren namentlich dadurch, dass sie durch Salpetersäure und Ferrocyankalium nicht gefällt werden.

Glutin, Gelatin (Knochenleim) bildet in reinem Zustande, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt, eine farblose feste Masse, ohne Geruch und Geschmack. In kaltem Wasser quillt es auf und löst sich beim Kochen zu einer klebrigen Flüssigkeit, die zu einer Gallerte erstarrt. Durch Zusatz von conc. Essigsäure oder längeres Kochen mit wenig Salpetersäure verliert die Lösung die Eigenschaft zu gelatiniren (flüssiger Leim). Durch Gerbsäure wird aus der wässerigen Lösung gerbsaurer Leim als gelblicher zäher Niederschlag gefällt. Ebenso verbinden sich auch die leimgebenden Substanzen mit Gerbsäure, entziehen letztere vollständig ihren Lösungen und bilden Leder.

Beim Kochen von Leim mit Schwefelsäure oder Alkalien entstehen wesentlich Glycocoll und Leucin. Durch trockene Destillation werden Basen der Fettreihe und Pyridinreihe (s. S. 516) gebildet.

Knorpelleim oder Chondrin, aus den nicht verhärtenden Knorpeln, ist dem Knochenleim sehr ähnlich und unterscheidet sich von letzteren dadurch, dass es aus der wässerigen Lösung durch Alaun, Bleiacetat und die meisten Metallsalze gefällt wird; dagegen wird es durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, wohl aber Knochenleim. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht bildet es nur Leucin, nicht Glycocoll.

Eiweissstoffe, Albuminate.

Dieselben, früher auch Proteïnstoffe genannt, bilden den wesentlichsten Bestandtheil des thierischen Organismus und finden sich auch in den Pflanzen (namentlich in den Samen), in welchen sie ausschliesslich gebildet werden; als Nahrungsmittel in den Thierorganismus aufgenommen, erleiden sie bei der Assimilation nur geringe Veränderungen.

Ihren Eigenschaften und namentlich ihrer Zusammensetzung nach zeigen sie meist eine grosse Uebereinstimmung, wie aus folgenden Procentzahlen der drei wichtigsten Eiweissarten ersichtlich ist:

	Albumin	Fibrin	Caseïn
C	53,5 %	52,7 %	53,8 %
H	7,0 „	6,9 „	7,2 „
N	15,5 „	15,4 „	15,6 „
O	22,4 „	23,8 „	22,5 „
S	1,6 „	1,2 „	0,9 „

Wegen des wenig ausgeprägten chemischen Charakters und der grossen Umwandlungsfähigkeit, konnten bisher für die Eiweissstoffe keine sicheren Molecularformeln abgeleitet werden; ein angenähertes Bild giebt die von Lieberkühn aufgestellte Formel $C_{72}H_{112}SN_{18}O_{22}$.

Einen Einblick in die Constitution der Eiweissstoffe gewähren die Spaltungsproducte, in welche sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, oder mit Barytwasser zerfallen. Es entstehen hierbei wesentlich Amidosäuren der Fettreihe: Glycocoll, Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure; ferner Phenylamidopropionsäure, Tyrosin etc. Alle Eiweissstoffe geben dieselben Spaltungsproducte nur in relativ verschiedenen Mengen; sie müssen daher als durch Zusammentritt dieser Bestandtheile entstanden betrachtet werden. Eine ähnliche Spaltung erleiden sie auch durch Fäulniss, wobei ausser den Amidosäuren noch Fettsäuren und aromatische Säuren, ferner Phenole, Indol und Skatol gebildet werden.

Die meisten Eiweissstoffe existiren in einer in Wasser löslichen und einer unlöslichen Modification, in welcher sie aus der wässerigen Lösung durch Alkohol, Aether, Gerbsäure, viele Mineralsäuren und Metallsalze abgeschieden werden. In der coagulirten Modification bilden sie ausgetrocknet weisse amorphe Massen. Die meisten lösen sich in verdünnten Mineralsäuren, alle aber in conc. Essigsäure und in Phosphorsäure beim Erwärmen. Aus der verdünnten essigsauren Lösung werden sie durch Ferro- und Ferridcyankalium als Verbindungen mit diesen Körpern gefällt. In verdünnten Alkalien lösen sie sich, unter Abspaltung des Schwefels als Sulfid; die durch verdünnte Essigsäure wieder gefällten Substanzen sind den angewandten Eiweissstoffen ganz ähnlich.

Reactionen. Beim Erwärmen mit Mecurinitratlösung, welche ein wenig salpetrige Säure enthält, werden alle Eiweiss-

stoffe violettroth gefärbt (ähnlich wie Tyrosin). Durch Zusatz von Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure nehmen sie eine rothe Färbung an, die bei Luftzutritt dunkelviolett wird. Fügt man zu der Lösung der Eiweissstoffe in Eisessig conc. Schwefelsäure, so wird sie violett gefärbt und zeigt im Spectrum einen charakteristischen Absorptionsstreifen.

Durch Einwirkung des Magensaftes, von Pepsin und verdünnter Salzsäure und verschiedenen anderen Fermenten werden bei 30—40^0 die Eiweissstoffe gelöst und in die sog. Peptone umgewandelt, die in Wasser leicht löslich sind, durch Erhitzen nicht coagulirt und durch die meisten Reagentien nicht gefällt werden (s. Ber. **16**, 1152).

Die Unterscheidung und Eintheilung der verschiedenen Eiweissstoffe ist noch sehr schwankend. Nach der Art und Weise aus der löslichen Modification in die unlösliche überzugehen, unterscheidet man gewöhnlich drei Hauptgruppen von Eiweissstoffen: die Albumine, Fibrine und Caseïne. Die Albumine sind in reinem Wasser löslich, coaguliren beim Erhitzen für sich oder nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure und sind dann nicht mehr in verdünnter Kalilauge oder Essigsäure löslich. Die Fibrine gerinnen sogleich nach dem Austritt aus dem Thierorganismus. Die Caseïne (Legumine) sind in Wasser fast unlöslich, lösen sich aber leicht in verdünnten Alkalien und Alkaliphosphaten, und werden aus diesen Lösungen beim Ansäuern wieder gefällt.

Die Albumine existiren in folgenden Varietäten:

Eieralbumin wird aus der wässerigen Lösung durch Fällen mit bas. Bleiacetat, Zersetzen des Niederschlags durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und Eindunsten des Filtrates unter 60^0 gewonnen, als eine gelbliche gummiartige Masse, die in Wasser aufquillt und sich löst. Die ganz neutrale Lösung coagulirt bei 72—73^0; sie ist linksdrehend und wird durch Alkohol, durch Schütteln mit Aether und durch verdünnte Mineralsäuren gefällt.

Serumalbumin findet sich im Blut, in der Lymphe und in verschiedenen Secreten. Man gewinnt es aus dem mit Wasser verdünnten Blutserum (nach dem Ausfällen der anderen Eiweissstoffe durch wenig Essigsäure) in gleicher Weise wie das Eieralbumin. Es ist letzterem sehr ähnlich, wird aber nicht durch verdünnte Mineralsäuren gefällt.

Pflanzenalbumin findet sich in fast allen Pflanzensäften

gelöst, coagulirt beim Erwärmen und ist dem Eieralbumin sehr ähnlich. Das sog. Vitellin, im Eigelb gelöst enthalten, scheint ein Gemenge von Albumin mit Caseïn zu sein.

Fibrine.

Blutfibrin (Blutfaserstoff) scheidet sich aus dem Blute aus, nachdem dieses aus dem Organismus ausgetreten ist. Es scheint nicht schon fertig im Blute enthalten zu sein, sondern erst durch Zusammentritt der sog. fibrinoplastischen Substanz (im Blutserum enthalten) und der fibrinogenen Substanz (in den Blutkörperchen enthalten) zu entstehen. Man gewinnt das Fibrin durch Schlagen von frischem Blut, wobei es sich in langen Fasern abscheidet, die man durch Kneten unter fliessendem Wasser von der Blutkörperchen befreit. Es bildet eine weissliche zähe faserige Masse, die nach dem Trocknen hart und spröde wird. In Wasser, verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung ist es unlöslich.

Muskelfibrin, Myosin, bildet (neben Wasser) den Hauptbestandtheil der Muskeln, in welchen es gelöst enthalten zu sein scheint. Man gewinnt es durch Lösen der ausgewaschenen Muskeln in mässig verdünnter Kochsalzlösung und Fällen des Filtrates durch Kochsalz. Pflanzenfibrin, Glutenfibrin, findet sich in unlöslichem Zustande namentlich in den Getreidekörnern. Beim Kneten von Mehl (zu einem Teig angerührt) unter Wasser werden die Stärkekörner nebst dem löslichen Albumin ausgewaschen und es hinterbleibt eine zähe klebrige Masse, Kleber oder Gluten genannt, welche nach Ritthausen aus Glicidin (Pflanzenleim), Mucedin und Glutenfibrin besteht. Letzteres ist in verdünntem Alkohol und Säuren löslich. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in ein lösliches Ferment, Diastase genannt, über; ebenso scheinen auch die anderen ungeformten Fermente (S. 489) modificirte Eiweissstoffe zu sein.

Caseïne.

Milchcaseïn, Käsestoff, findet sich gelöst in der Milch aller Säugethiere und scheidet sich beim Versetzen mit etwas Salzsäure als flockiger Niederschlag aus, der mit Wasser, Alkohol und Aether (zur Entfernung der Fette) ausgewaschen wird. Reines Caseïn ist in Wasser nicht löslich, wohl aber in mit wenig Salzsäure oder Alkali versetztem Wasser; durch Neutralisiren dieser Lösungen wird es wieder gefällt. Die Lösungen coaguliren erst beim Erhitzen auf 130—140°. Fügt man zu Milch einige Tropfen Salzsäure oder Lab (Kälbermagen), so scheidet sich alles Caseïn zugleich mit den Fettkügelchen aus (gekäste Milch, Käse); in der Lösung (den Molken) sind Milchzucker, Milchsäure und Salze enthalten.

Pflanzencaseïn oder Legumin findet sich hauptsächlich in dem Samen der Hülsenfrüchte und ist dem Caseïn ganz ähn-

lich. Aus dem ausgepressten Safte wird es durch Säuren oder Lab gefällt.

Im Anschluss an die Eiweissstoffe seien noch die Hämoglobine und das Lecithin erwähnt.

Die Oxyhämoglobine finden sich im arteriellen Blute der Thiere und können aus den Blutkörperchen nach Behandlung mit Kochsalzlösung und Aether und Zusatz von Alkohol krystallisirt erhalten werden. Die aus dem Blute verschiedener Thiere abgeschiedenen Oxyhämoglobine zeigen einige Verschiedenheiten, namentlich in ihrer Krystallform. Sie bilden hellrothe krystallinische Pulver, sind in kaltem Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol wieder krystallinisch gefällt. Durch Auspumpen der wässerigen Lösung von Oxyhämoglobin unter der Luftpumpe oder durch Reductionsmittel (Schwefelammonium) verliert es Sauerstoff und geht in Hämoglobin über, das auch im venösen Blut enthalten ist und auch krystallisirt abgeschieden werden kann. Die wässerige Lösung von Hämoglobin nimmt rasch an der Luft Sauerstoff auf und geht wieder in Oxyhämoglobin über. Beide Körper zeigen in wässeriger Lösung charakteristische Absorptionsspectren, durch welche sie leicht unterschieden werden können.

Leitet man in die Lösung von Oxyhämoglobin (defibrinirtes Blut) Kohlenoxydgas, so wird ebenfalls Sauerstoff verdrängt, unter Bildung von Kohlenoxyd-Hämoglobin, das in grossen, mehr bläulich gefärbten Krystallen erhalten werden kann. Es erklärt sich hieraus die giftige Wirkung des Kohlenoxydgases. Die bläulich rothe Lösung von Kohlenoxyd-Hämoglobin zeigt zwei charakteristische Absorptionsstreifen, die durch Zusatz von Schwefelammonium nicht verschwinden (Unterschied vom Oxyhämoglobin).

Beim Erwärmen auf 70° oder durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien wird Oxyhämoglobin in Eiweissstoffe, Fettsäuren und in den Farbstoff Hämatin gespalten, das getrocknet ein dunkelbraunes Pulver darstellt. Es enthält 9% Eisen und entspricht wie es scheint der Formel $C_{34}H_{34}FeN_4O_5$.

Fügt man zu Oxyhämoglobin (oder zu eingetrocknetem Blut) einen Tropfen Eisessig und sehr wenig Kochsalz und erwärmt, so bilden sich mikroskopische rothbraune Krystalle von Hämin (HCl-Hämatin); durch Alkalien wird aus ihnen wieder Hämatin abgeschieden. Die Bildung dieser Krystalle dient als emfindliche Reaction zum Nachweis von Blut.

Lecithin $C_{42}H_{86}NPO_9$ (Protagon) ist im Thierorganismus sehr verbreitet und findet sich namentlich im Gehirn, in den Nerven, den Blutkörperchen und im Eigelb, aus welchem es am leichtesten

gewonnen wird. Es bildet eine in Alkohol und Aether leicht lösliche, wachsähnliche Masse und krystallisirt in feinen Nadeln. Mit Wasser quillt es auf und bildet eine opalisirende Lösung, aus der es durch verschiedene Salze wieder gefällt wird. Mit Basen und Säuren bildet es Salze, mit $PtCl_4$ ein schwerlösliches Doppelsalz $(C_{42}H_{84}NPO_8.HCl)_2PtCl_4$. Durch Kochen mit Säuren oder Barytwasser zerfällt das Lecithin in Cholin, Glycerinphosphorsäure (S. 450), Stearinsäure und Palmitinsäure. Es ist daher als eine esterartige Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure aufzufassen, welche mit Stearinsäure und Palmitinsäure zu einem Glyceride verbunden ist:

$$C_3H_5\begin{cases} O.C_{18}H_{35}O \\ O.C_{16}H_{31}O \\ O.PO(OH).O.CH_2.CH_2 \end{cases}\!\!\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ \\ \end{matrix}\Big\}\overset{v}{N}.OH.$$

Berichtigungen.

Seite	200	Zeile	5 v. o.	lies	Diketone und Dialdehyde.
„	242	„	16 v. o.	„	Tetramethylen statt Tetramethyl.
„	480	„	18 v. o.	„	Dextrose statt Dextron.
„	578	„	7 v. u.	„	S. 571 statt 543.
„	616	„	6 v. u	„	Sulfanilsäure statt Sulfaninsäure.
„	639	„	15 v. u.	„	Carvacrol statt Carvol.
„	661	„	4 v. u.	„	Phenylglycerin st. β-Phenylglycerin.
„	673	„	6 v. u.	„	CHO statt CO_2.
„	774	„	3 v. u.	„	Indigotin statt Indigotion.
„	832	„	19 v. o.	„	Salpetersäure statt Schwefelsäure.
„	852	„	14 v. o.	„	$C_{16}H_{14}$ statt $C_{10}H_{14}$.

Alphabetisches Register.

A.

C.

D.

E.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

T.